

Année 1966

N° d'ordre : 241

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André LAURENT

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ADSORPTION SUR LES TAMIS MOLÉCULAIRES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le **Novembre 1966**, devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE Président

Ch. EYRAUD	} Examinateurs
B. LESPINASSE	
L. BONNETAIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Année 1966

N° d'ordre : 241

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André LAURENT

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ADSORPTION SUR LES TAMIS MOLÉCULAIRES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le **Novembre 1966, devant la Commission d'examen.**

MM. M. PRETTRE	Président
Ch. EYRAUD	} Examineurs
B. LESPINASSE . .	
L. BONNETAIN . .	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliqué
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTHIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie

MM. PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.

Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MA FEMME

A JACKY et CORINNE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0009

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique du Département de Chimie de l'INSTITUT NATIONAL des SCIENCES APPLIQUEES de LYON.

Nous sommes profondément reconnaissant à notre Maître, Monsieur L. BONNETAIN, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de GRENOBLE, pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu témoigner à nos recherches et pour les conseils judicieux dont il nous a fait bénéficier. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude pour la formation que nous avons pu acquérir sous sa bienveillante direction.

Nous sommes très sensible à l'honneur qu'a bien voulu nous faire Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Correspondant de l'INSTITUT, Directeur de l'INSTITUT de RECHERCHES sur la CATALYSE, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., en acceptant de présider notre Jury et nous l'en remercions bien vivement.

Nous remercions également Monsieur le Professeur C. EYRAUD et Monsieur B. LESPINASSE, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Enfin nous ne saurions oublier la sympathique équipe de chercheurs et de techniciens du laboratoire de Génie Chimique.

PLAN

NOTATIONS	Page 1
OBJET DU TRAVAIL	Page 4
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES sur les TAMIS MOLECULAIRES PRESENTATION DU TAMIS MOLECULAIRE LINDE, TYPE 5 A	Page 5
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE de la TEXTURE POREUSE DU TAMIS MOLECULAIRE LINDE, TYPE 5 A.	Page 12
<u>CHAPITRE III</u> : ADSORPTION STATIQUE	Page 16
<u>CHAPITRE IV</u> : CINETIQUE D'ADSORPTION	Page 28
<u>CHAPITRE V</u> : ADSORPTION DYNAMIQUE	Page 37
<u>CHAPITRE VI</u> : DISCUSSION des RESULTATS	Page 52
CONCLUSION GENERALE	Page 69
<u>Annexe 1</u> : DIFFUSION LONGITUDINALE	Page 71
<u>Annexe 2</u> : VALEURS des HAUTEURS D'UNITES de TRANSFERT	Page 73
BIBLIOGRAPHIE	Page 75

o

o

o

NOTATIONS

a_p	Aire d'échange de matière entre le fluide et les particules
A	Constante
C	Concentration en soluté de la solution
C_i	Concentration en soluté à la surface des particules (diffusion externe) ou Concentration en soluté dans la phase fluide (diffusion dans les pores)
C_o	Concentration initiale en soluté dans la solution
C^*	Concentration en soluté dans la solution en équilibre avec la quantité q^* de soluté adsorbé par la phase solide
d_p	Diamètre moyen d'une particule
D	Coefficient de distribution $D = \frac{q_o^* \rho_b}{C_o \epsilon}$
D_f	Diffusivité moléculaire du soluté dans la solution
D_p	Coefficient de diffusion dans le solide
F	Débit volumique de solution
h	Hauteur du lit d'adsorbant
H_R	Hauteur globale d'une unité de transfert
j_D	Facteur adimensionnel du transfert de matière
K_f	Coefficient de transfert de matière dans le film entourant une particule
K_p	Coefficient de transfert de matière dans le solide
K_{cin}	Coefficient global de transfert de matière du processus d'adsorption

N_f	Nombre d'unités de transfert dû à la diffusion externe
N_p	Nombre d'unités de transfert dû à la diffusion interne
N_{pore}	Nombre d'unités de transfert dû à la diffusion dans les pores
N_R	Nombre global d'unités de transfert
Pe	Nombre de PECLET
q	Quantité de soluté adsorbé dans le solide au temps t
q_i	Quantité de soluté adsorbé par le solide à la distance r du centre de la particule.
q_o^*	Quantité de soluté adsorbé par le solide et en équilibre avec C_o
r	Distance à partir du centre d'une particule supposée sphérique
r'	Paramètre d'équilibre
Re	Nombre de REYNOLDS
Re_{dp}	Nombre de REYNOLDS modifié
S	Volume de solution au contact de l'unité de masse d'adsorbant
Sc	Nombre de SCHMIDT
Sh	Nombre de SHERWOOD
u	Vitesse d'écoulement de la solution
t	Temps
v	Volume apparent du lit d'adsorbant
V	Volume total de fluide qui est entré dans la colonne au temps t .
V_{st}	Volume de solution nécessaire pour saturer stoechiométriquement le lit d'adsorbant
x	Rapport de la Concentration C à la concentration initiale C_o .
y	Rapport de la quantité q adsorbée dans le solide à la quantité maxima q_o^* que peut adsorber le solide

y^*	Degré de saturation à l'équilibre dans les conditions expérimentales
Z	Facteur adimensionnel $Z = \frac{V - v \xi}{D v \xi}$
ε	Fraction de vide du lit d'adsorbant
μ	Viscosité de la solution
ρ	Masse volumique de la solution
ρ_b	Masse volumique du lit d'adsorbant
ϕ	Diamètre du lit d'adsorbant
α	Macroporosité des particules
ψ	Facteur numérique de correction de l'équation de diffusion interne.

OBJET DU TRAVAIL

Ce travail concerne l'étude des propriétés adsorbantes de zéolithes synthétiques ou tamis moléculaires. Des travaux antérieurs, notamment ceux de BARRER et ses collaborateurs, ont montré certaines particularités des phénomènes d'adsorption (ou mieux de sorption) par les composés minéraux à structure zéolithique qui leur confère une porosité très fine à l'échelle moléculaire. Outre l'intérêt des études fondamentales des propriétés adsorbantes de ces corps, s'ajoute depuis une dizaine d'années un intérêt industriel par suite de leur utilisation croissante dans l'industrie à des fins diverses. Dans ce travail nous nous sommes intéressés essentiellement à l'adsorption des molécules organiques aliphatiques en chaînes droites.

Fondamentalement, nous nous sommes posés le problème de la séparation sélective de telles molécules contenues dans un mélange liquide renfermant des molécules ayant d'autres structures. Il faut, en effet, signaler que la plupart des études antérieures étaient relatives à des adsorptions au contact d'une phase gazeuse. En conséquence, l'ingénieur de Génie Chimique qui se proposait de séparer certains constituants aliphatiques d'un mélange liquide ne disposait pratiquement d'aucune donnée pour mettre en oeuvre rationnellement une colonne adsorbante de tamis moléculaire. Notre travail a d'ailleurs été conduit beaucoup plus en vue de parvenir à une compréhension des phénomènes qu'à des règles empiriques de mode opératoire. Ce point de vue nous a donc amenés à développer les études à caractère thermodynamique (déterminations des isothermes d'adsorption) et à caractère cinétique (vitesses expérimentales d'adsorption dans différentes conditions et recherche des mécanismes de diffusion). Notre objectif initial était d'essayer de prévoir quantitativement les phénomènes qui ont lieu en dynamique dans les colonnes adsorbantes à partir de quelques caractéristiques déterminées à l'aide d'expériences simples réalisables au laboratoire et mettant en jeu quelques grammes de tamis moléculaires.

Cet objectif s'est révélé trop ambitieux, mais du moins, il nous a donné l'occasion de faire une analyse détaillée des processus d'adsorption sur les tamis moléculaires ; de plus certaines données numériques que nous avons déterminées peuvent déjà, dans une première étape, être utiles pour la conception de colonnes adsorbantes de tamis moléculaires destinés à la séparation des molécules organiques aliphatiques.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TAMIS MOLECULAIRES

Les tamis moléculaires sont des aluminosilicates cristallins qu'on peut classer dans la catégorie des "zéolithes". L'appellation "zéolithe" est due à CRONSTEDT qui observa que certaines substances minérales chauffées à la flamme semblaient fondre et bouillir à la fois. De là l'origine du mot "zéolithe" de l'étymologie grecque : zein (bouillir) et lithos (pierre). Du point de vue historique, les premiers travaux sur les zéolithes sont dûs à DAMOUR (1840). Ce n'est cependant qu'en 1906 qu'apparaît le premier brevet relatif à l'application de ces composés encore que ce débouché ne s'appliqua qu'au seul pouvoir d'échange ionique entre cations. C'est surtout à partir de 1920 que parurent dans la littérature de nombreuses publications concernant l'étude de l'adsorption sur les zéolithes naturelles. Il faut noter tout particulièrement l'étude systématique entreprise par R.M. BARRER, des propriétés adsorbantes des zéolithes tant sur le plan physique que chimique. Ces travaux couverts par de nombreux brevets et rapportés dans plus de quarante articles sont à la base de l'essor industriel que connaît aujourd'hui l'adsorption sur les tamis moléculaires (1), (2).

Ce fut d'ailleurs la Compagnie LINDE, division de l'Union Carbide, qui porta un intérêt immédiat aux travaux de R.M. BARRER et entreprit dès 1940 d'importantes recherches qui aboutirent en 1950 à la préparation des zéolithes de synthèse (3), (4), (5), (6). La formule chimique générale de ces substances synthétiques est :



dans laquelle $\frac{x}{n}$ est le nombre de cations Me échangeables de valence n et N le nombre de molécules d'eau.

Les tamis moléculaires sont donc des silicoaluminates alcalins ou alcalino-terreux cristallisés, dont l'unité de base est le tétraèdre SiO_4 : un atome central de silicium avec quatre atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre. Les tétraèdres SiO_4 peuvent être partiellement remplacés par des tétraèdres AlO_4 . Par suite du déficit en électrons de l'atome d'aluminium, l'édifice cristallin prend une charge

négative qui est contrebalancée par l'interposition d'un cation échangeable, par exemple Ca^{2+} pour deux tétraèdres AlO_4^- . En général, les cations les plus communs sont le sodium, le calcium et le potassium.

Chaque tétraèdre est raccordé à quatre autres tétraèdres par mise en commun des quatre atomes d'oxygène des sommets en remarquant que les tétraèdres AlO_4 peuvent s'associer de cette façon à des tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 .

L'assemblage des tétraèdres se réalise selon l'un au moins des modes suivants : en chaînes, en couches ou en polyèdres (7), (8).

Les tamis moléculaires synthétiques produits par la Compagnie LINDE sont tous du type à enchaînement en polyèdres. Le tamis moléculaire LINDE, type A, que nous avons utilisé, a un réseau cristallin constitué par des octaèdres tronqués arrangés cubiquement (figures 1a et 1b). Chaque cube octaédrique tronqué, formé de 48 tétraèdres et présentant 12 facettes octogonales, 8 facettes hexagonales et 6 facettes octogonales, contient une cavité interne presque sphérique de 11,4 Å de diamètre. Cette cavité appelée cage α , est accessible par les 6 facettes octogonales formées par un anneau presque régulier de 8 atomes d'oxygène de 4,2 Å de diamètre. Les cavités α sont arrangées dans un réseau à trois dimensions identique à une sorte de canal ondulé ayant un diamètre variant entre un maximum de 11,4 Å et un minimum de 4,2 Å.

Les octaèdres tronqués eux-mêmes entourent une deuxième série de cavités plus petites de 6,6 Å de diamètre intérieur (cage β) et sont associés aux cavités α par un anneau distordu de 6 atomes d'oxygène de 2,2 Å de diamètre.

Il existe également d'autres petites cavités (cage γ) qui ne permettent même pas la diffusion des ions. La figure (2) montre la projection de deux cellules unitaires adjacentes du type A où les différentes cavités sont indiquées. Les cercles blancs représentent les ions oxygène et les cercles hachurés les cations sodium.

Lorsqu'on élimine, par chauffage et purge à l'aide d'un gaz inerte par exemple, l'eau contenue dans les cavités, les tamis moléculaires ainsi "activés" sont avides d'eau ou de n'importe quelle substance susceptible par ses dimensions de pénétrer dans les cavités pour y être fixée de façon relativement ferme. C'est cette propriété qui est surtout exploitée actuellement dans les diverses applications des tamis moléculaires.

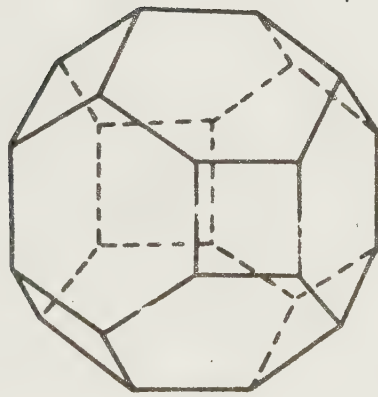


Fig.1a OCTAÈDRE TRONQUÉ

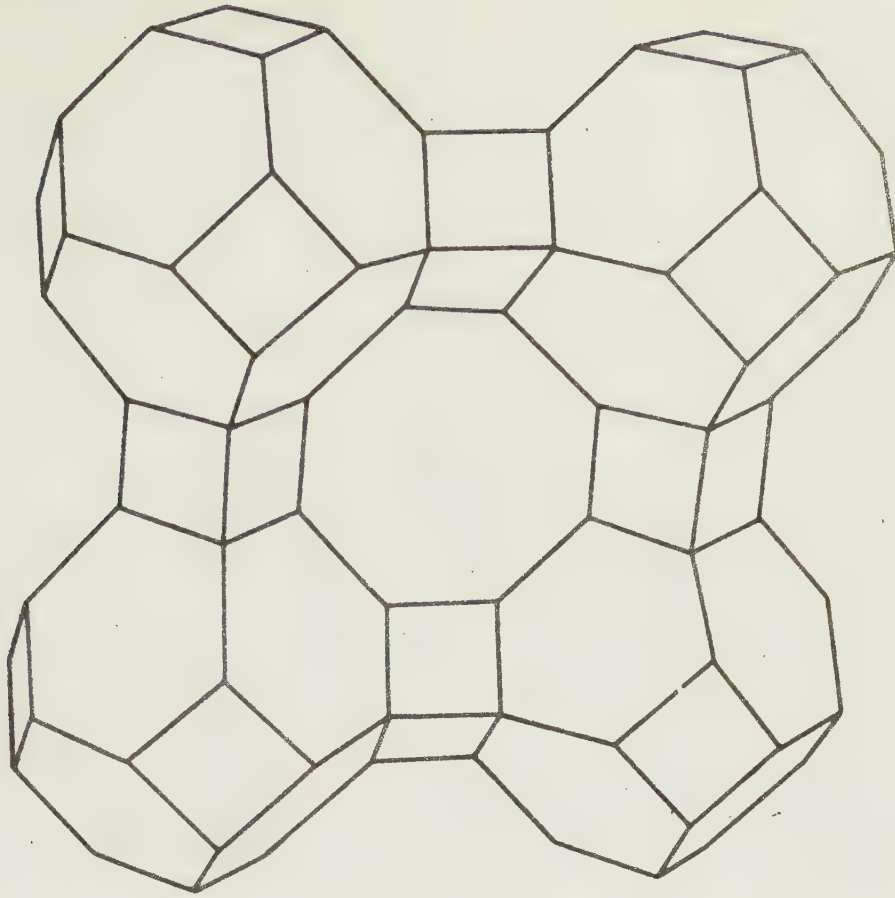


Fig.1b VUE DE FACE: ARRANGEMENT
CUBIQUE D'OCTAÈDRE TRONQUÉ

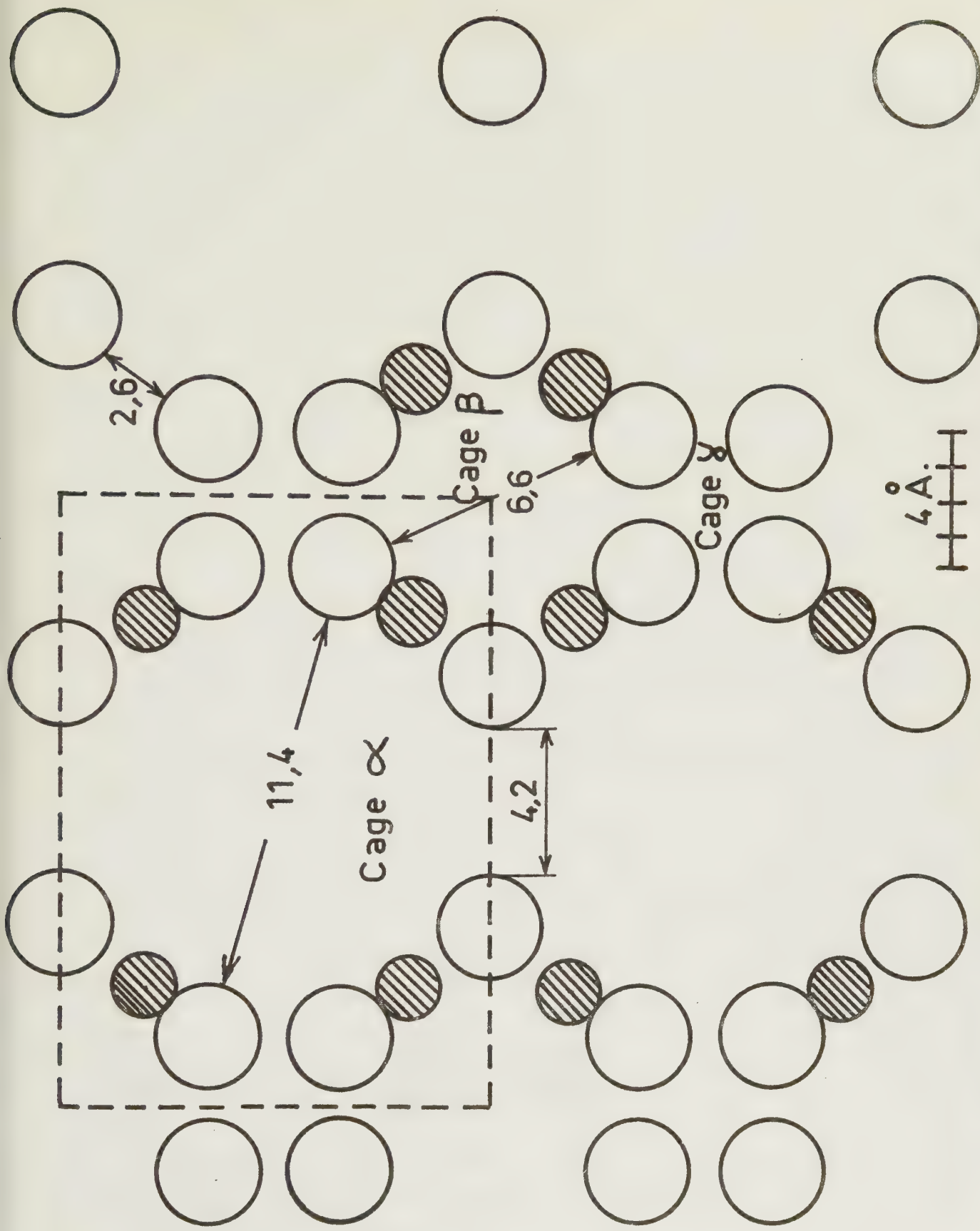


Fig.2 – Diagramme du plan (110) de la structure cristalline d'une zéolithe synthétique d'après T.B. REED et D.W. BRECK. (31).

De nombreux tamis moléculaires synthétiques existent actuellement sur le marché. En règle générale, on peut dire qu'il est possible de trouver toute une gamme de variétés allant de 3 Å à 13 Å de diamètre des pores, dimensions qui sont évaluées d'après les diamètres critiques des molécules les plus grosses qui pénètrent dans la structure cristalline. Les principaux types de tamis moléculaires produits industriellement sont les suivants :

TYPE *	COMPOSITION THERMIQUE
3 A	0,25 Na ₂ O. 0,75 K ₂ O. 1 Al ₂ O ₃ . 2 SiO ₂ . x H ₂ O
4 A	1 Na ₂ O. 1 Al ₂ O ₃ . 2 SiO ₂ . x H ₂ O
5 A	0,33 Na ₂ O. 0,66 CaO. 1 Al ₂ O ₃ . 2 SiO ₂ . x H ₂ O
10 X	0,25 Na ₂ O. 0,75 CaO. 1 Al ₂ O ₃ . 2,8 SiO ₂ . x H ₂ O
13 X	1 Na ₂ O. 1 Al ₂ O ₃ . 2,85 SiO ₂ . x H ₂ O

* : Au point de vue nomenclature, le nombre désigne le diamètre des pores et la lettre, le type de structure cristalline.

Le plus souvent, les caractéristiques d'adsorption suivantes sont attribuées à ces tamis moléculaires :

- le type 3 A adsorbe pratiquement exclusivement l'eau.
- le type 4 A adsorbe l'eau, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, l'ammoniac, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'oxyde d'éthylène, le monoxyde de carbone, l'azote, l'oxygène, le méthane.
- le type 5 A adsorbe le propane et les carbures d'hydrogène normaux supérieurs, le n-butène et les oléfines normales supérieures, le n-butanol et les n-alcools supérieurs.
- les types 10 X et 13 X adsorbent l'isobutène, les isoparaffines, l'isopropanol et les iso-alcools, le benzène, le cyclohexane et d'autres dérivés cycliques.

Les considérations qui précèdent semblent indiquer que l'adsorption par les tamis moléculaires est donc essentiellement fonction de la dimension des molécules et serait ainsi déjà sélective. Mais il faut noter que les tamis moléculaires montrent aussi une grande affinité ou sélectivité vis-à-vis des composés polaires ou non saturés, ce qui permet d'envisager également des séparations basées sur la différence de polarité de deux molécules ou de degré de saturation de leurs atomes de carbone.

Les diverses applications actuelles des tamis moléculaires sont nombreuses.

Etant donné que les tamis moléculaires régénérés sont très avides d'eau, le séchage des fluides se trouve être tout naturellement leur premier champ d'application, domaine dans lequel, ils se montrent largement compétitifs par rapport aux autres adsorbants habituellement utilisés (gel de silice et alumine activée).

La purification des fluides est une seconde application importante. En effet, en dehors de l'eau, diverses impuretés telles que les composés sulfurés, le dioxyde de carbone et autres substances, qui sont difficilement éliminées avec d'autres adsorbants, peuvent être facilement et efficacement retenues par les tamis moléculaires.

Les tamis moléculaires sont aussi utilisés dans les réactions de catalyse, soit directement comme catalyseurs, soit encore comme supports de catalyseurs (9), (10). Il faut remarquer que leur activité catalytique peut être influencée aussi bien par la nature des cations présents dans le cristal que par la nature même du réseau cristallin des aluminosilicates (11).

Enfin les possibilités offertes par les tamis moléculaires pour la séparation des hydrocarbures s'avèrent très intéressantes. En effet, la séparation des hydrocarbures de pétrole sur les tamis moléculaires fournit d'une part, les isoparaffines et les aromatiques et, d'autre part, les carbures d'hydrogène normaux, dont les applications sont de plus en plus importantes. C'est d'ailleurs à cette dernière application que nous allons consacrer cette étude.

- PRESENTATION DES MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES -

I - MATERIAUX

Nous avons essentiellement utilisé pour notre étude, les tamis moléculaires LINDE, type 5 A, fabriqués par la Société UNION CARBIDE. L'ensemble des caractéristiques concernant ce type de tamis moléculaires est donné par les fiches techniques publiées par UNION CARBIDE ; le tableau (I) présente les principales données relatives à ~~cette~~ zéolithe synthétique (3).

TABEAU (I) : PROPRIETES DES TAMIS MOLECULAIRES
LINDE, TYPE 5 A

<u>Masse volumique réelle</u> tamis saturé d'eau tamis régénéré	 1,99 g. cm ⁻³ 1,55 g. cm ⁻³
pH	10
stable en milieu	5 < pH < 12
<u>Conductibilité thermique</u> tamis régénéré	0,50 kcal.m ⁻¹ . h ⁻¹ . °C ⁻¹
Fraction de vide	45 %
Surface spécifique *	700 - 800 m ² . g ⁻¹
Surface extérieure	1 - 3 m ² . g ⁻¹
Volume poreux	0,24 cm ³ . g ⁻¹
Capacité calorifique	0,25 kcal. kg ⁻¹ . °C ⁻¹
Masse volumique apparente	0,689 g.cm ⁻³
Limite de stabilité thermique	700°C

* : évaluée conventionnellement suivant la méthode B.E.T.

En pratique, les tamis moléculaires LINDE type 5 A, que nous avons employés, se présentent sous forme de granulés cylindriques (diamètre 1,6 mm - longueur 3 à 5 mm) qui sont obtenus par agglomération de cristallites fins (diamètre 0,5 μ) à l'aide d'un liant argileux. Les tamis moléculaires provenaient des lots n° 53202 et 53213. Préalablement à toute étude d'adsorption, les échantillons de tamis moléculaires sont portés à 400°C sous courant d'azote sec (qualité : "U", Air Liquide), pour dégazer les substances (essentiellement l'eau) adsorbées au contact de l'atmosphère, ce traitement permet un dégazage exhaustif (12). Après régénération, les échantillons sont conservés dans des flacons en verre fermés par des bouchons rodés.

Comme nous l'avons déjà signalé, les cavités ne sont accessibles qu'aux molécules qui présentent une section droite quelconque inférieure ou au plus égale à celle des ouvertures des cavités. Il faut cependant remarquer que les molécules des carbures d'hydrogène normaux, bien que présentant un diamètre moyen de 4,9 Å, réussissent néanmoins à passer à travers les fenêtres de 4,2 Å des cavités α des tamis moléculaires LINDE, type 5 A.

II - PRODUITS

Les différentes molécules organiques adsorbables par le tamis moléculaire LINDE, type 5 A (carbures d'hydrogène normaux et alcools normaux principalement) sont mises en solution dans le benzène, le toluène ou le tétrachlorure de carbone. Ces trois solvants ont des molécules trop grosses pour pouvoir pénétrer dans le tamis moléculaire choisi. Avant utilisation, tous les produits sont mis au contact de tamis moléculaire LINDE type 3 A afin d'éliminer les traces d'eau.

Le tableau (II) indique la nature des différents produits utilisés ainsi que leur provenance et leur pureté.

PRODUITS	PROVENANCE	PURETE
n - Pentane	PROLABO	RP
n - Pentane	EASTMAN-KODAK	Technique
n - Hexane	PROLABO	Usages scientifiques
n - Hexane	CARLO ERBA	Pour Chromatographie
n - Hexane	EASTMAN-KODAK	Practical
n - Heptane	EASTMAN-KODAK	Eastman grade
n - Octane	EASTMAN-KODAK	Practical
n - Décane	EASTMAN-KODAK	Practical
n - Dodécane	EASTMAN-KODAK	Practical
n - Tétradécane	EASTMAN-KODAK	Practical
n - Hexadécane	EASTMAN-KODAK	Practical
Propane (gaz)	PHILLIPS	99 % molaire
n - Butane (gaz)	PHILLIPS	99 % molaire
Méthanol	PROLABO	RP pour analyses
Ethanol	PROLABO	RP absolu pour analyses
n - Propanol	RUDI PONT	Purissimo
n - Butanol	RUDI PONT	Pur
n - Chlorure de Butyle	PROLABO	RP
n - Chlorure de Butyle	EASTMAN-KODAK	Eastman grade
Iodure d'Ethyle	PROLABO	Pur
Benzène	PROLABO	RP
Toluène	PROLABO	Technique
Tétrachlorure de Carbone	PROLABO	RP
Alcool Furfurylique	RUDI PONT	Purissimo
Alcool Isopropylique	RUDI PONT	Pur pour analyse
Alcool Isobutylique	RUDI PONT	Purissimo
Acétone	RUDI PONT	Purissimo
Méthyl-Ethyl-Cétone	RUDI PONT	Purissimo
n - Butylbenzène	EASTMAN-KODAK	Eastman grade

TABLEAU (II) : PRODUITS UTILISES

CHAPITRE II

- ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE D'UN TAMIS MOLECULAIRE LINDE TYPE 5 A -

La texture poreuse d'un solide se caractérise, en général, par les grandeurs suivantes :

I - La valeur de la surface spécifique.

II - La valeur de la porosité totale et la distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres.

I - SURFACE SPECIFIQUE D'UN TAMIS MOLECULAIRE

Il convient de rappeler que, d'ordinaire, la surface spécifique est une donnée caractéristique de la texture d'un solide et que cette surface spécifique est le plus souvent déterminée par adsorption d'azote.

1. Technique expérimentale

Nous avons utilisé un appareil classique qui permet de mesurer la surface totale d'un corps solide selon la méthode de BRUNAUER-EMMETT et TELLER (13). La détermination du volume de gaz adsorbé par l'échantillon est déduite des mesures de pressions dans une enceinte de volume connu et de températures définies.

Nous avons étudié l'adsorption d'azote (qualité U de l'AIR LIQUIDE) sur un échantillon de tamis moléculaire LINDE, type 5 A.

2. Résultats expérimentaux

La figure (3) présente l'isotherme d'adsorption d'azote sur le tamis moléculaire LINDE type 5 A, à la température de l'azote liquide. La forme de l'isotherme est du type I dans la classification de BRUNAUER et l'application de la méthode de la transformée linéaire BET devrait permettre de déterminer la surface spécifique. En utilisant cette méthode VERGNAUD et collaborateurs indiquent par exemple pour le tamis moléculaire LINDE type 5 A (sans liant) une surface spécifique de $425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (14).

En fait, BRUNAUER-EMMETT-TELLER ont eux-mêmes attiré l'attention sur les erreurs importantes qui peuvent résulter de l'application directe de la méthode générale à la détermination des surfaces des corps microporeux (15). Les auteurs ont suggéré d'utiliser une équation plus complexe pour évaluer le nombre de molé-

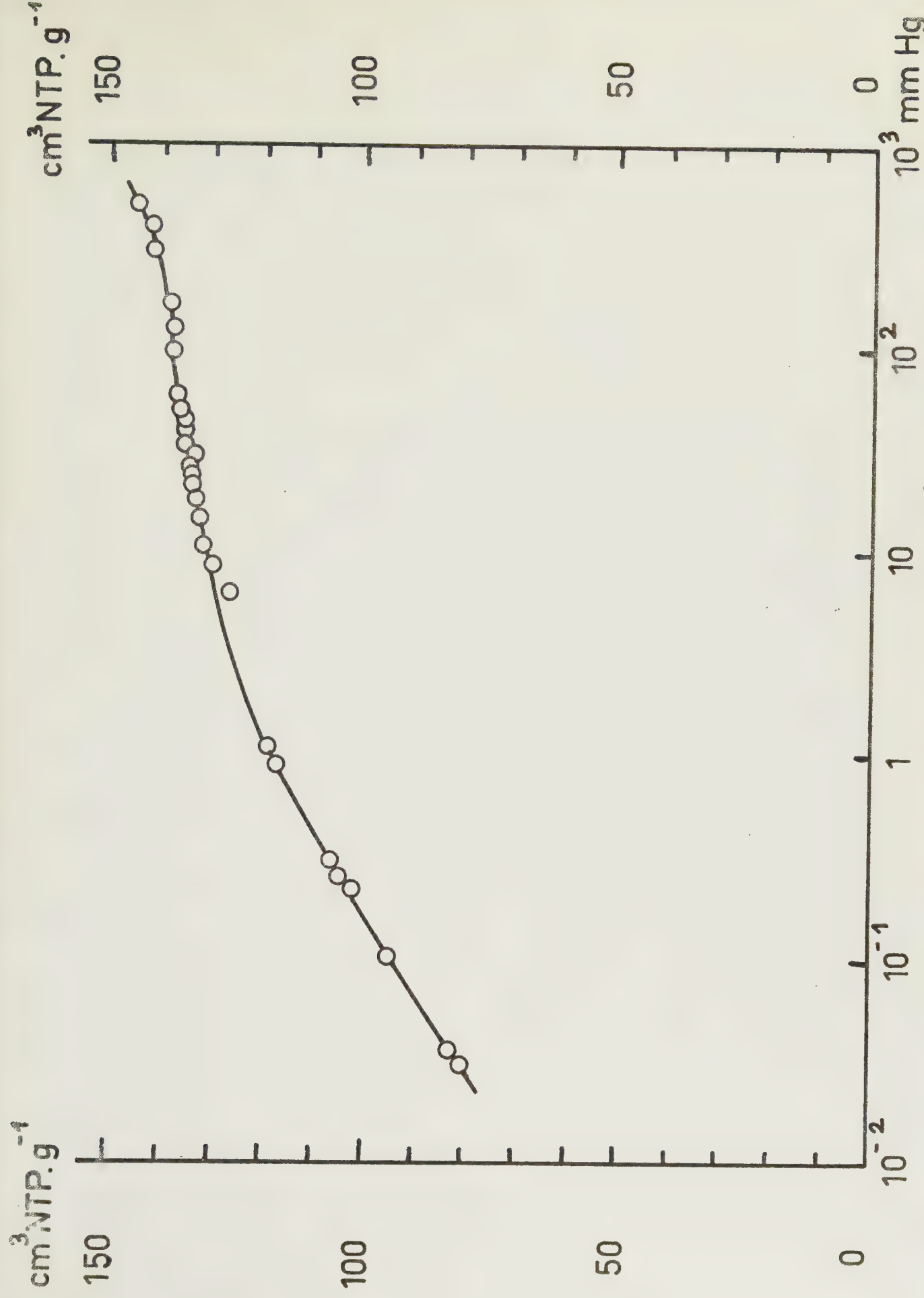


Fig. 3 Isotherme d'adsorption d'azote à $-195,8^{\circ}\text{C}$ sur tamis moléculaires LINDE type 5 A.

cules adsorbées en première couche. Cependant même l'utilisation de cette équation complexe ne peut conduire à des résultats valables. En effet, lorsque les canaux des pores sont fins (diamètre de l'ordre de $12 \text{ \AA}$), le potentiel d'attraction résultant de la proximité des parois peut être suffisant pour que les pores se remplissent totalement à de très faibles pressions. Il y a ainsi condensation capillaire en même temps que se forme la première couche adsorbée (16) et l'équation précédente ne permet pas de distinguer les molécules effectivement adsorbées en première couche de celles qui remplissent les pores.

Une deuxième raison de l'échec de la méthode BET pour l'évaluation des surfaces des corps microporeux provient de l'impossibilité d'attribuer une valeur à l'aire "occupée" par une molécule adsorbée sur la surface du solide. En effet, dans cette méthode l'aire "occupée" est évaluée en supposant un arrangement des molécules sur une surface plane. Par exemple, en admettant un arrangement hexagonal compact (convention généralement adoptée), l'aire "occupée" par une molécule est égale à l'aire de l'hexagone circonscrit à la projection normale de la molécule supposée sphérique sur la surface de l'adsorbant.

Si la surface solide était limitée par une sphère, la surface "occupée" serait obtenue en effectuant la projection de la molécule à partir du centre de la sphère et, en traçant un polygone circonscrit à cette projection, suivant l'arrangement adopté pour les molécules adsorbées. Si le rayon de la sphère solide est petit par rapport aux dimensions des molécules, on conçoit que l'erreur puisse être sensible.

Enfin, si l'adsorption a lieu dans des pores cylindriques qui ont un diamètre égal à celui des molécules adsorbées, on se rend compte que l'aire "occupée" par chaque molécule, correspond en fait à celle de la surface latérale d'un pore sur une hauteur égale à celle du diamètre d de la molécule, soit πd^2 . Si on compare cette valeur à l'aire "occupée" par une molécule, soit une surface plane qui est environ $\frac{\pi d^2}{4}$, on remarque que l'aire attribuable à une molécule peut varier d'un facteur 4, suivant la géométrie de la surface solide. En conclusion, lors de l'adsorption dans des pores fins, il semble difficile d'évaluer la surface spécifique.

Cependant VERGNAUD et collaborateurs (14) ont proposé d'évaluer la surface spécifique d'un tamis moléculaire en utilisant une formule simple :

$$V = k S$$

dans laquelle V est le volume de gaz adsorbé - exprimé dans les conditions normales de pression et de température - par gramme de tamis moléculaire lorsque la pression relative est égale à 0,1 ; k est une constante caractérisant le type de tamis moléculaire considéré et la nature du gaz adsorbé et S est la surface spécifique du tamis moléculaire. La connaissance de V et de k permet l'évaluation de S . Toutefois, comme le coefficient k dépend à la fois de la taille des molécules adsorbées et de la forme géométrique des pores, cette relation ne peut être d'une application générale. Les auteurs précédents ont pu donner des valeurs numériques au coefficient k pour les tamis moléculaires LINDE, type 4 A et 5 A, parce que la structure cristalline de ces tamis moléculaires était connue et que la surface réelle pouvait être déduite de la forme des cavités. Par contre, il serait impossible d'évaluer, à partir des mesures d'adsorption, la surface d'un tamis moléculaire de structure inconnue. Cette étude a cependant l'avantage de bien mettre en évidence l'erreur que l'on commet en transposant directement aux tamis moléculaires les évaluations de surface spécifique, suivant les méthodes classiques.

En résumé, puisque la surface interne des tamis moléculaires est connue à partir de données cristallographiques, l'étude de l'adsorption de gaz permet de bien mettre en évidence les erreurs résultant de l'évaluation de la surface de corps microporeux suivant la méthode classique de BRUNAUER, EMMETT et TELLER.

II - POROSITE D'UN TAMIS MOLECULAIRE

Etant donné que les grains de tamis moléculaires sont formés par agglomération de cristallites fins au moyen d'un liant, il est clair que l'on doit rencontrer a priori deux types de pores :

- a) ceux que nous appellerons les micropores qui existent dans la structure zéolithique des cristallites
- b) ceux que nous appellerons les macropores qui sont formés par l'agglomération des cristallites.

Nous avons déjà décrit la structure microporeuse des tamis moléculaires (chapitre I) et nous n'envisagerons ici que l'étude de la macroporosité.

1. Technique expérimentale

Dans le but de déterminer la macroporosité des granulés de tamis moléculaires

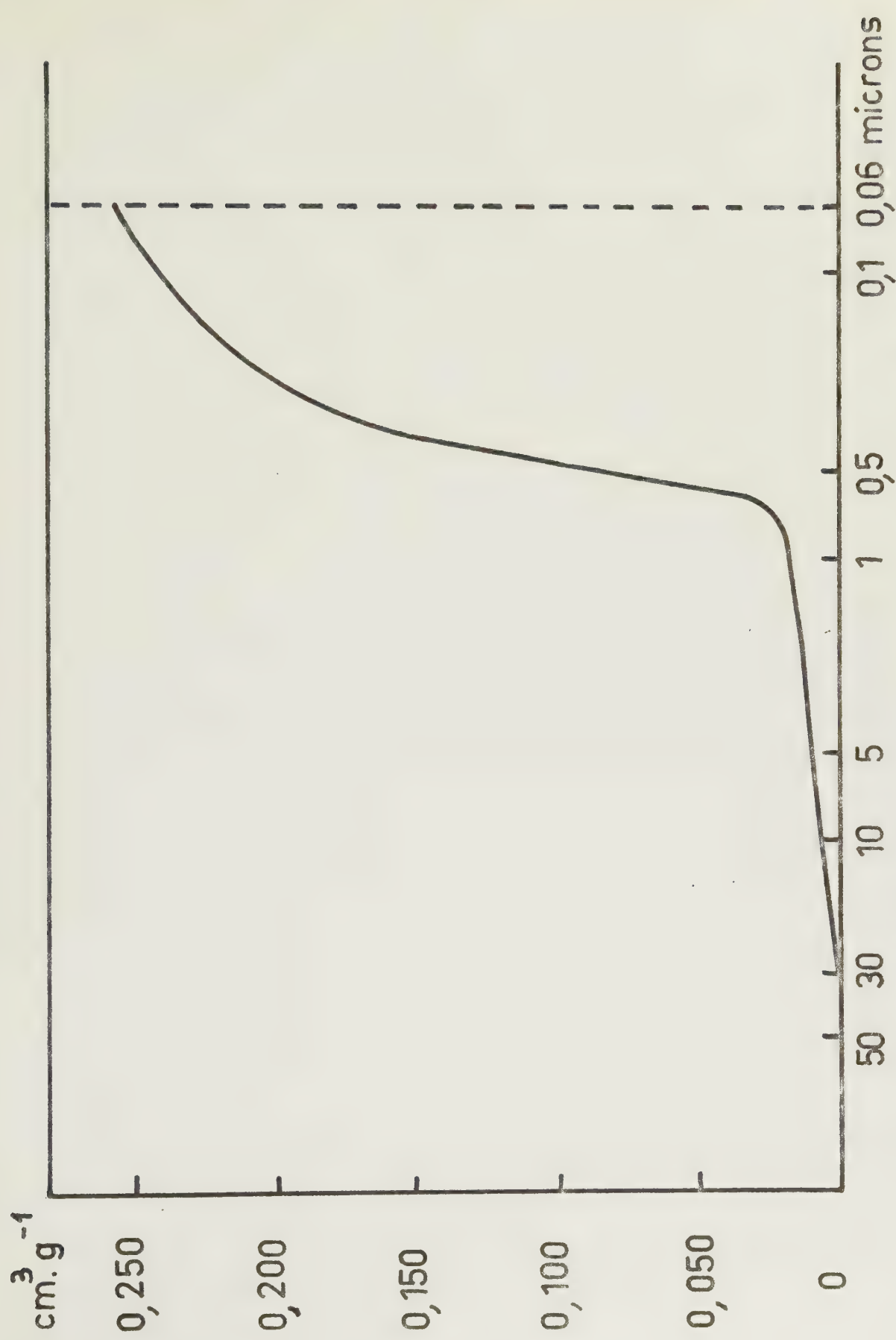


Fig. 4 Courbe cumulée du volume macroporeux en fonction du diamètre des pores des tamis moléculaires LINDE type 5 A.

type 5 A, nous avons employé la technique du porosimètre à mercure (17) dont le principe est le suivant ; si un échantillon de matière poreuse est immergé dans du mercure, il faut exercer sur ce dernier une certaine pression pour qu'il pénètre dans le milieu, le mercure n'étant pas un liquide mouillant. Le mercure pénètre d'autant plus facilement sous l'effet de la pression dans le solide que le rayon des pores est grand.

Nous avons utilisé le porosimètre AMINCO-WINSLOW (*) qui permet de mesurer les pores de rayons compris entre 0,03 et 50 microns.

2. Résultats expérimentaux

Dans le domaine exploré, le volume poreux total des macropores du tamis moléculaire type 5 A est de $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est, comme nous le verrons par la suite, de l'ordre de grandeur du volume total des cavités.

La figure (4) présente par ailleurs la courbe de répartition des pores du tamis moléculaire type 5 A. Nous voyons que le maximum de porosité se présente pour des diamètres de pores compris entre 0,3 et 0,6 micron. Ce résultat paraît normal, puisque les granulés de tamis moléculaire sont obtenus par agglomération à l'aide d'un liant de particules de diamètre de l'ordre de 0,5 micron.

(*) Le porosimètre a été utilisé au laboratoire de Monsieur le Professeur TEICHNER à l'INSTITUT de RECHERCHES sur la CATALYSE. Nous remercions Monsieur le Professeur TEICHNER et ses collaborateurs des précieux conseils qu'ils nous ont donnés en plus des facilités offertes.

CHAPITRE III

ADSORPTION STATIQUE

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Adsorption aux faibles concentrations

Un échantillon de tamis moléculaire (0,25 à 10 g) est introduit dans un erlenmeyer contenant une quantité connue de solution de titre connu. L'ensemble est agité mécaniquement dans un bain thermostaté jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. La mesure de la concentration finale en soluté de la solution est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe utilisé est le modèle standard construit par la Société PROLABO avec détecteurs à conductibilité thermique différentielle. Le gaz porteur est l'hydrogène, qualité industrielle de l'AIR LIQUIDE. La température de travail est de l'ordre de 100 à 120°C suivant les produits analysés. Nous avons opéré avec une colonne en acier inoxydable de 6 mm de diamètre intérieur et de 2 m. de longueur, garnie de Célite (support) imprégnée à 15 % en masse de Réoplex 400 (phase stationnaire). Les résultats quantitatifs sont déterminés à partir de la mesure des hauteurs des pics obtenus en comparant la solution de titre inconnu à des solutions étalons.

2. Adsorption aux fortes concentrations

Aux fortes concentrations, l'application de la méthode précédente n'est pas d'une précision suffisante pour la détermination des quantités adsorbées. Par contre, la précision de l'évaluation de l'augmentation de poids apparent d'un échantillon de tamis moléculaire dans une solution est satisfaisante. Nous avons utilisé ici une balance enregistreuse F. MARTIN, construite par la Société PROLABO, destinée en principe à l'analyse granulométrique des poudres, par enregistrement de la courbe de sédimentation, mais qui convient pour enregistrer les variations de poids les plus générales. L'échantillon de tamis moléculaire (3 à 5 g.) placé dans une nacelle de toile métallique inoxydable, est plongé dans la solution contenue dans une éprouvette à double enveloppe, ce qui permet de travailler à température constante, à l'aide d'un thermostat à circulation. Le tamis moléculaire étant initialement dans

l'air, les cavités sont remplies d'air qui est progressivement chassé par le corps sorbé, d'où il résulte une variation de poids apparent.

Un étalonnage préalable dans un solvant pur de masse volumique connue qui ne pénètre pas dans les cavités du tamis moléculaire, permet de prévoir et d'ajuster la tare d'équilibre initial pour l'adsorption ultérieure. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, la variation de masse constatée correspond à la quantité adsorbée par le tamis moléculaire. La concentration de la solution à l'équilibre est alors recalculée, mais dans la plupart des cas, la quantité de solution en présence étant grande devant la quantité adsorbée par l'échantillon, la variation de concentration est négligeable.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié l'adsorption de carbures d'hydrogène et d'alcools aliphatiques normaux en solution dans le benzène, le toluène ou le tétrachlorure de carbone.

1. Isothermes d'adsorption

La connaissance des quantités sorbées à l'équilibre en fonction de la concentration à une température donnée permet de tracer les isothermes de sorption. Les figures (5) à (7) présentent les isothermes de sorption de n - hexane, n - octane, éthanol en solution dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone à 20°C sur tamis moléculaire LINDE, type 5 A, dans un large domaine de concentrations. Des isothermes similaires ont été rapportées dans la littérature pour d'autres alcanes. (18), (19), (20).

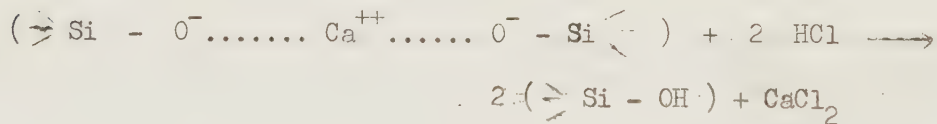
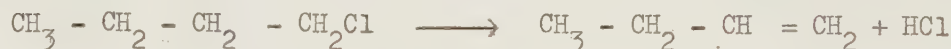
Nous observons que, même pour les très faibles concentrations de la solution, les quantités adsorbées sont notables. En particulier, nous avons remarqué que le tamis moléculaire pouvait être aux deux tiers saturé, alors que le titre massique en soluté, à l'équilibre dans la solution, était inférieur à 10^{-5} (limite de détection de l'ensemble chromatographe - enregistreur). Ce fait a été également observé par A.V. KISELEV (18). Un tel phénomène provient de la forte enthalpie de sorption dans les tamis moléculaires comparativement aux enthalpies d'adsorption sur les adsorbants habituels. Par exemple, la chaleur d'adsorption différentielle initiale de l'eau pour les tamis moléculaires LINDE, type 4 A atteint la valeur de 25 kcal. mole⁻¹ (12) alors que cette grandeur pour l'alumine activée n'est comprise qu'entre

6 et 7 kcal. mole⁻¹ (21). De même, la chaleur d'adsorption de l'éther sur les tamis moléculaires LINDE, type 5 A est 27 kcal. mole⁻¹ (22) alors que sa valeur n'est que 15 kcal. mole⁻¹ pour le charbon de bois (23). Enfin nous remarquons que les quantités sorbées à saturation restent sensiblement constantes dans un large domaine de concentrations ; ce qui est d'ailleurs normal pour un corps poreux lorsque tout le volume des pores est rempli.

Remarque

En étudiant l'adsorption de n - halogénoalcanes. (n - chlorure de butyle et n - iodure d'éthyle) en solution dans le benzène sur les tamis moléculaires LINDE type 5 A, nous avons observé que ces derniers n'étaient pas absolument inertes au point de vue chimique. En particulier, le chlorure de butyle se décompose au contact des tamis moléculaires à température ambiante en donnant du butène mis en évidence par chromatographie et du chlorure d'hydrogène. De telles décompositions ont déjà été observées sur la chabazite (24) ainsi que lors de la sorption de fréon sur tamis moléculaire LINDE, type 5 A (25). Il est curieux de noter à ce sujet que les isothermes d'adsorption du chlorure de butyle en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone sur tamis moléculaire LINDE type 5 A ont été présentées par KIPLING et WRIGHT, sans que ces auteurs aient constaté cette décomposition (26).

L'interprétation suggérée par R.M. BARRER, de la décomposition du chlorure de butyle au contact d'un tamis moléculaire peut être la suivante (24) :



La Société UNION CARBIDE a d'ailleurs récemment commercialisé un nouveau type de tamis moléculaire, répertorié LINDE type AW 500 (27), stable en milieu acide. Nous avons constaté que ce tamis moléculaire est chimiquement inerte vis-à-vis du chlorure de butyle. Nous présentons sur la figure (8) l'isotherme d'adsorption du n-chlorure de butyle en solution dans le benzène sur le tamis moléculaire LINDE, type AW 500.



Fig. 5 - Isotherme d'adsorption de C_6H_{14} normal en solution dans CCl_4 à $20^\circ C$.

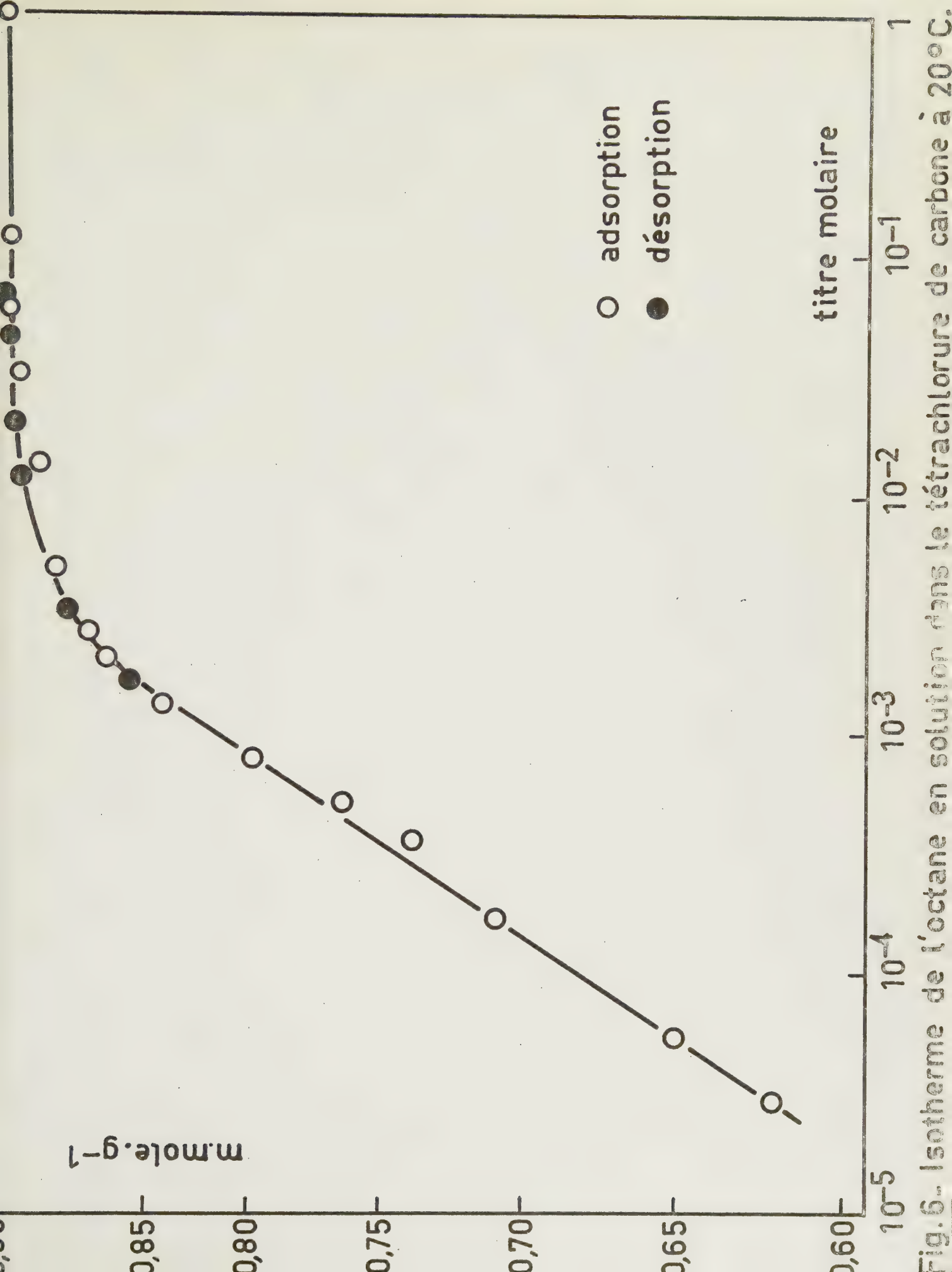


Fig. 6- Isotherme de l'octane en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

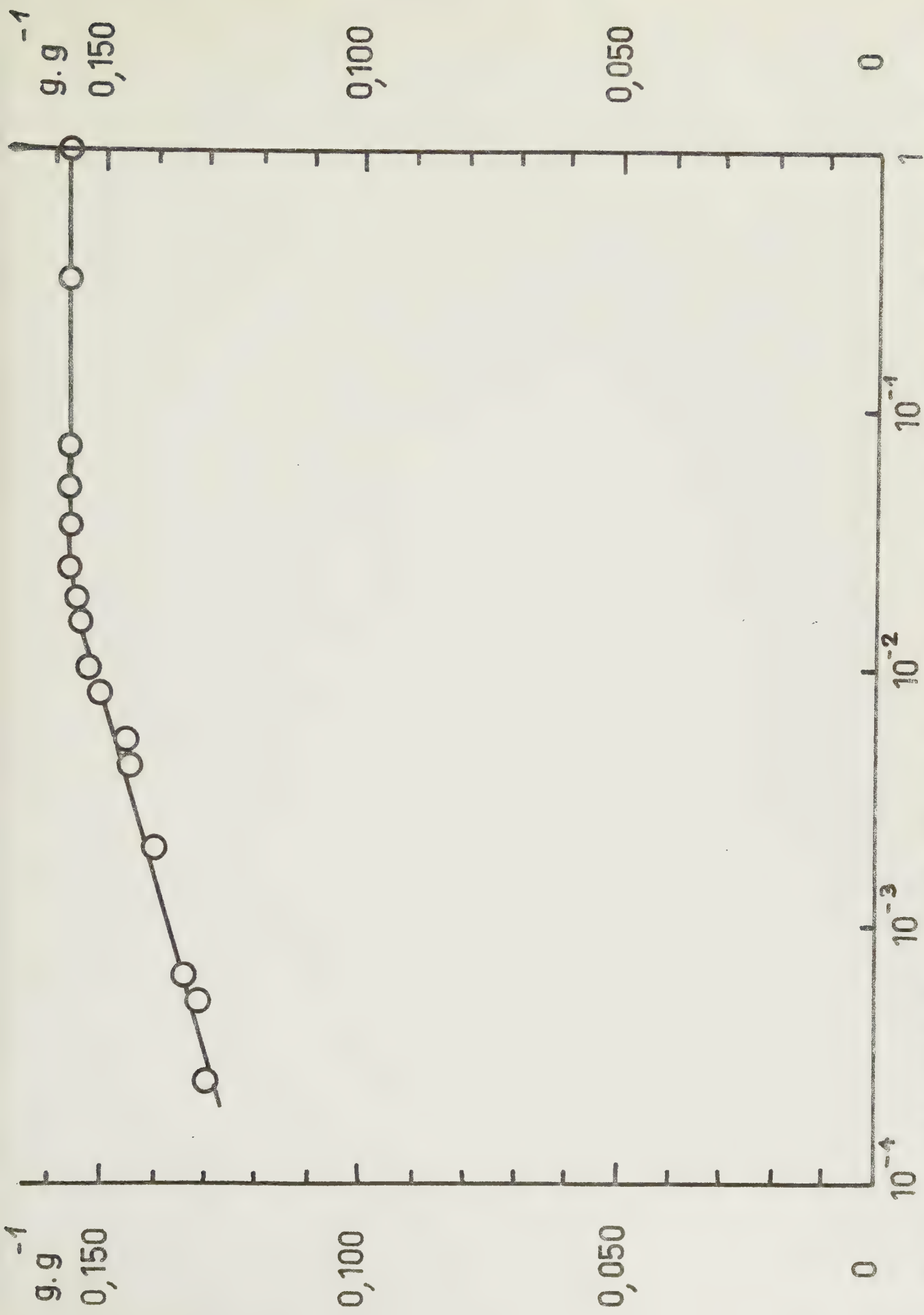


Fig. 7 Isotherme d'adsorption de l'éthanol en solution dans le benzène à 20°C sur tamis moléculaires LINDE type 5A.

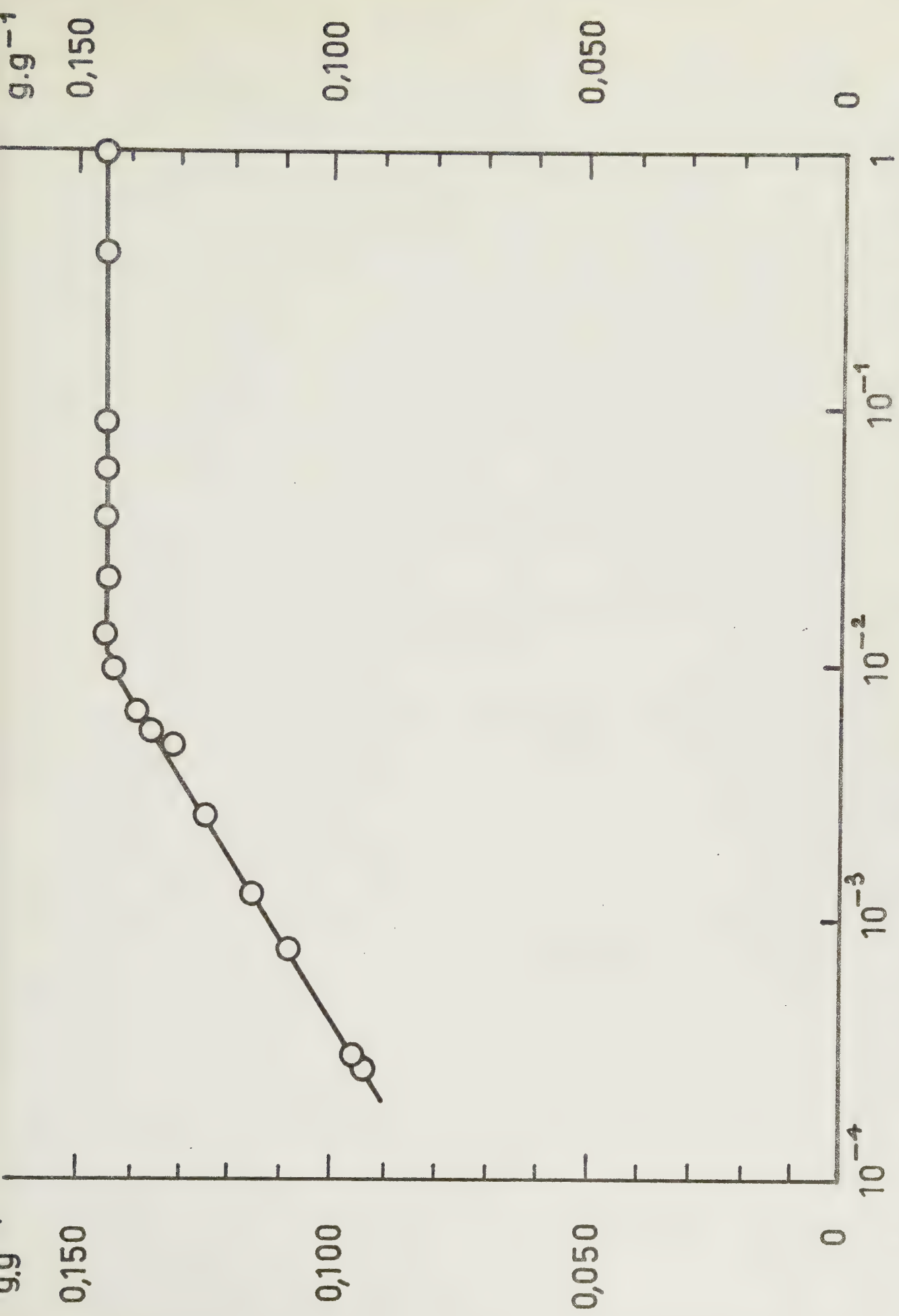


Fig. 8 – Isotherme d'adsorption de n – chlorure de butyle en solution dans le benzène à 20°C. sur tamis moléculaires LINDE , type 5 A

2. Quantités adsorbées à saturation

A priori, pour différentes substances, les volumes adsorbés à saturation devraient être identiques, quelle que soit la taille des molécules (dans la mesure où celles-ci peuvent pénétrer dans les pores).

A ce sujet, BARRER et IBBITSON (22) avaient suggéré et recommandé dans le cas d'adsorption par de la chabazite, dont la structure est voisine de celle des tamis moléculaires, une relation qui permettait de prévoir a priori les quantités adsorbées à saturation pour diverses molécules. La méthode consiste à déterminer expérimentalement la valeur de la quantité adsorbée pour une substance de référence (en général l'azote ou l'eau), puis d'en déduire, connaissant les dimensions moléculaires, les valeurs pour d'autres produits par la relation :

$$n_1 L_1 = n_2 L_2 = \text{Constante.}$$

où n est le nombre de molécules adsorbées, L , la longueur des molécules.

Les indices 1 et 2 représentent respectivement la molécule de référence et celle dont l'adsorption est envisagée.

BARRER et IBBITSON ont ainsi calculé les quantités adsorbées à saturation pour de nombreuses molécules et, en particulier, pour les carbures d'hydrogène normaux, en adoptant dans ce cas, pour la valeur de L , la longueur de la chaîne complètement étirée. Le tableau (III) présente les valeurs ainsi calculées par ces auteurs pour la chabazite, l'azote étant la molécule de référence, ainsi que quelques valeurs expérimentales.

TABEAU(III) : QUANTITES ADSORBEES A SATURATION PAR DES SYSTEMES GAZ - CHABAZITE (3)

GAZ	L Å	VOLUMES SORBES $\text{cm}^3 \text{ N T P. g}^{-1}$	
		EXPERIENCE	CALCUL
He		400	
H ₂ O	2,76	266	266
NH ₃	3,60	270 - 170	193
H ₂	3,74	350 - 280	186
Ar	3,84	260	181
N ₂	4,08	175 - 170 - 164	170
CH ₄	4,00		173
n - C ₄ H ₁₀	7,78		89
n - C ₅ H ₁₂	9,04		77
n - C ₆ H ₁₄	10,34		67
n - C ₇ H ₁₆	11,56		59

Nous remarquons qu'en plus de l'absence de valeurs expérimentales comparatives pour les carbures d'hydrogène, l'accord n'est pas très satisfaisant même pour les petites molécules.

En effet, cette relations ne serait rigoureuse que dans le cas de corps solides présentant des pores cylindriques non interconnectés entre eux - d'un diamètre de l'ordre de grandeur du diamètre critique des molécules, mais ceci n'est pas le cas de la structure de la chabazite.

Aussi, avons-nous porté notre attention sur les quantités adsorbées à la saturation par les tamis moléculaires. Nous avons calculé les volumes occupés par les quantités sorbées, en supposant que la densité et le volume molaire de la phase adsorbée sont identiques à ceux du corps considéré à l'état liquide à la même température. La courbe A de la figure (9) présente les volumes sorbés de différentes substances en fonction du volume moléculaire, à l'état liquide. Nous constatons que le volume adsorbé est effectivement constant et égal à $0,200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ environ pour les molécules de faible volume moléculaire, ou autrement dit de faible longueur, puisque les molécules sont linéaires. Ensuite le volume sorbé décroît et finalement n'atteint pour le n - hexadécane qu'environ la moitié du volume poreux accessible aux petites molécules. Ceci est évidemment en contradiction avec le comportement habituel des corps macroporeux, où le volume adsorbé est approximativement constant, quelle que soit la nature de la substance adsorbée.

La décroissance des volumes sorbés est significative des divers degrés de remplissage des tamis moléculaires, qui dépendent de la forme des cavités, des dimensions et de la configuration des molécules. Dans le cas des tamis moléculaires LINDE, type 5 A où seules les cavités de $11,4 \text{ \AA}$ de diamètre sont accessibles aux molécules, il semble donc possible par exemple que la même cavité puisse être occupée soit par un nombre relativement élevé de petites molécules, soit par un plus petit nombre de molécules de plus grand encombrement. Dans le premier cas, le volume libre, c'est-à-dire, le volume des interstices entre les molécules est faible, car l'arrangement des molécules est serré ; par contre, dans le second cas, le volume inoccupé par les molécules adsorbées est nettement plus élevé du fait de l'arrangement plus lâche.

La configuration des molécules à l'état adsorbé est aussi un facteur probablement déterminant du remplissage du volume poreux des tamis moléculaires. Il faut

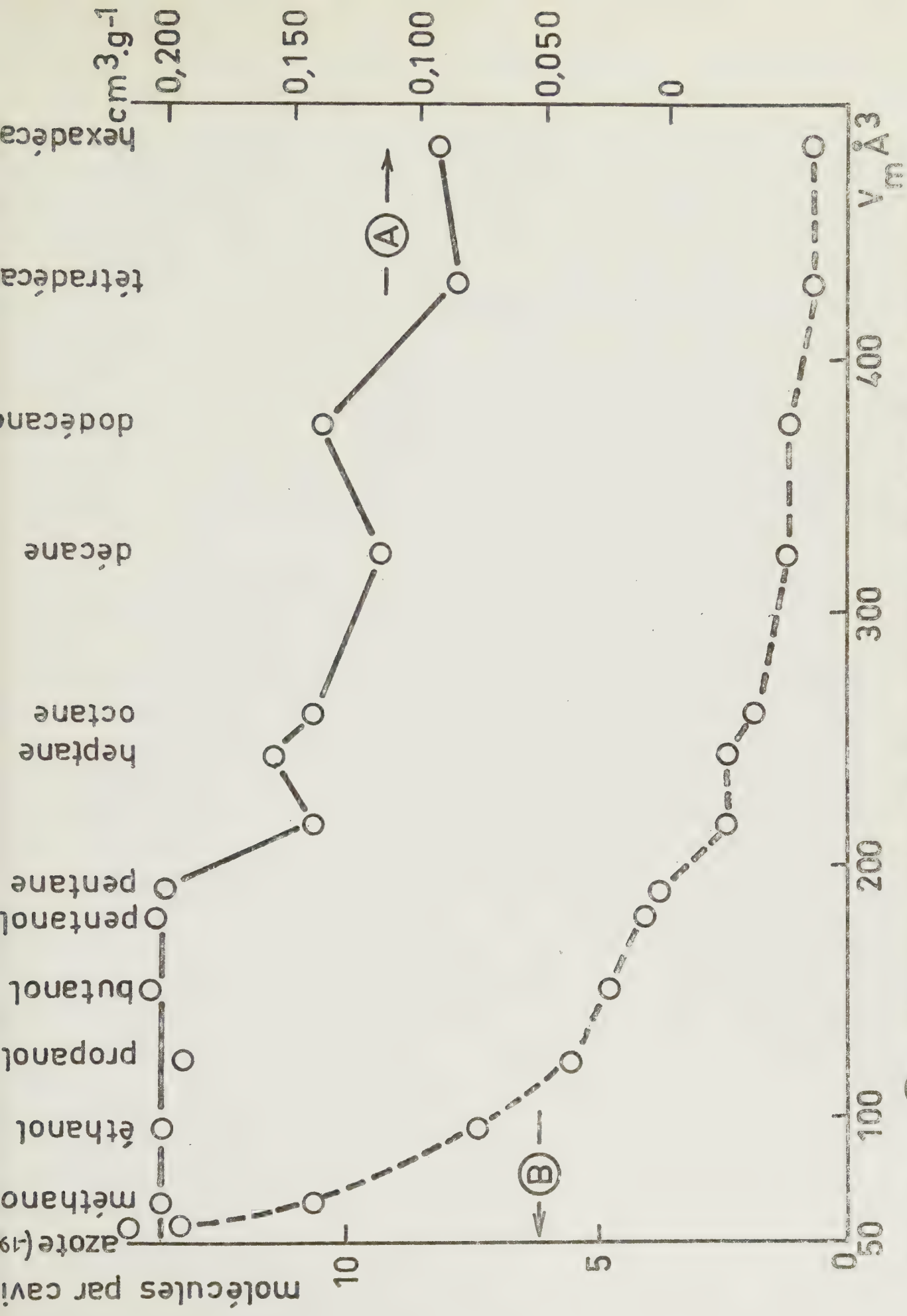


Fig. 9 - (A) Volume adsorbé par gramme de tamis moléculaire

(B) Nombre de molécules adsorbées par cavité

tout d'abord noter que le fait d'admettre que les molécules adsorbées sont dans un état identique à celui des molécules à l'état liquide, à la même température, n'est pas très rigoureux. En effet, il a été montré, par exemple, que les chaleurs spécifiques de l'eau adsorbée par un zéolithe et un silica-gel sont notablement différentes de la chaleur spécifique de l'eau à l'état liquide (29). Il est donc probable que la densité des molécules à l'état adsorbé est différente de la densité à l'état liquide normal. Ensuite la forme moyenne d'une molécule en chaîne dépend de deux facteurs ; un facteur géométrique déterminant le nombre de configurations possibles et un facteur énergétique déterminant le poids statistique de chaque configuration. Le passage d'une configuration à l'autre est thermodynamiquement possible et ne nécessite qu'une faible énergie de transition (30). Mais l'absence de données précises sur les diverses configurations possibles à l'état adsorbé ne permet pas de conclure.

En résumé, il paraît raisonnable d'attribuer les différents degrés de remplissage des cavités à des phénomènes d'encombrement stérique à l'état adsorbé.

Nous remarquons également, sur la figure précédente, que la décroissance du volume adsorbé présente certains accidents ; par exemple, le volume d'heptane adsorbé est supérieur à celui d'hexane. A ce sujet, nous avons tout d'abord repris des essais systématiques d'adsorption d'hexane sur tamis moléculaire en attendant l'équilibre pendant un mois ; puis nous avons utilisé de l'hexane provenant de trois fournisseurs différents (EASTMAN-KODAK - PROLABO et CARLO ERBA) ; enfin, nous avons réalisé l'adsorption d'hexane en phase gazeuse statique et dynamique. Ces trois types d'essais ont conduit à la même valeur pour la quantité d'hexane adsorbée à saturation, qui correspond donc probablement bien à une valeur d'équilibre.

Nous avons alors utilisé une autre représentation de nos résultats pour essayer d'expliquer ces variations en calculant le nombre moyen de molécules adsorbées à saturation par cavité. Le nombre moyen N de cavités contenues dans un gramme de tamis moléculaire LINDE type 5 A est déterminé par le rapport du volume poreux mesuré à l'azote à -195°C au volume d'une cavité établi par BRECK (31) à partir des données cristallographiques :

$$\text{soit } N = \frac{0,220}{775 \cdot 10^{-24}} = 2,84 \cdot 10^{20} \text{ cavités. g}^{-1}$$

La courbe B de la figure (9) montre le nombre moyen de molécules adsorbées à saturation par cavité en fonction du volume moléculaire V_m .

Nous constatons que les différents accroissements accidentels du volume adsorbé correspondent ici à des paliers indiquant un nombre moyen constant de molécules adsorbées par cavité bien que les volumes moléculaires soient légèrement différents.

On peut interpréter ce résultat de la manière suivante : comme précédemment, les cavités ne sont pas complètement remplies par les molécules adsorbées par suite d'empêchements stériques et il est possible que l'espace libre restant soit suffisant pour loger quelques groupements $-CH_2$, ce qui permettrait l'adsorption d'un même nombre de molécules ayant des longueurs légèrement différentes.

ADSORPTION STATIQUE DE MELANGES

Nous avons entrepris l'étude de l'adsorption simultanée de deux substances en phase liquide par les tamis moléculaires LINDE, type 5 à l'aide des méthodes expérimentales précédemment décrites.

Le but de cette étude était de déterminer les équilibres d'adsorption de mélanges sur les tamis moléculaires. Mais il s'est avéré que les divers états obtenus lors de l'adsorption de mélanges ne semblaient pas être de véritables équilibres au sens thermodynamique. En effet, nous avons remarqué que l'état final d'un système soluté-adsorbant dépend des conditions initiales. Si, par exemple, le tamis moléculaire a été saturé préalablement par un carbure d'hydrogène, l'adsorption ultérieure d'un autre carbure d'hydrogène de masse moléculaire inférieure n'est plus possible, alors que si le tamis moléculaire est mis directement en présence des deux carbures d'hydrogène, on note toujours une adsorption simultanée des deux produits.

Nous avons ainsi étudié systématiquement l'adsorption simultanée de deux carbures d'hydrogène aliphatiques en solution. Les figures (10) et (11) montrent les pseudo-équilibres d'adsorption à 20°C. des mélanges pentane-octane et heptane-dodécane en solution dans le benzène obtenus au bout d'un mois pour différentes compositions du mélange, exprimées en rapport massique (le titre massique de chaque constituant dans la solution a toujours été supérieur à 10^{-2}). Des courbes similaires ont été signalées dans la littérature comme correspondant à de véritables équilibres (20) ; toutefois, nos observations rapportées ci-dessus permettent de mettre en doute de telles conclusions.

Par ailleurs, nous avons étudié l'adsorption simultanée d'un carbure d'hydrogène et d'un alcool aliphatique. La figure (12) présente le pseudo-équilibre d'adsorption à 20°C sur les mêmes tamis moléculaires du mélange pentane-éthanol en solution dans le benzène. La forme des courbes montre que l'alcool est préférentiellement adsorbé.

Enfin, la figure (13) montre le pseudo-équilibre d'adsorption à 20°C du mélange méthanol-butanol en solution dans le benzène. Nous remarquons que l'adsorption simultanée de deux alcools aliphatiques en solution est représentée par un diagramme dont l'allure générale est identique à celle de la figure (12), mais

cette fois l'alcool le plus lourd déplace l'alcool le plus léger.

En comparant dans les différents cas les quantités adsorbées des produits purs et celles des mélanges, nous avons remarqué que la présence d'une trace de l'un des constituants entraîne une diminution sensible de la quantité sorbée de l'autre. Ce fait, peu notable lors de l'adsorption simultanée de deux carbures d'hydrogène, le devient nettement dans le cas de l'adsorption d'un carbure d'hydrogène contenant quelques traces d'alcool.

Par ailleurs, les quantités totales adsorbées qui sont portées sur les différents diagrammes montrent que, dans tous les cas, celles-ci sont toujours inférieures ou au plus égales aux valeurs obtenues pour l'un des produits purs. Ainsi, nous n'avons observé aucun cas d'exaltation de l'adsorption de l'un des composants du mélange comme la littérature le rapporte pour d'autres systèmes (32).

En résumé, il semble que l'étude des équilibres d'adsorption mixte par les tamis moléculaires s'avère relativement complexe. Il est possible que la cinétique de diffusion des molécules dans la structure des tamis moléculaires et la thermodynamique de l'adsorption ne permettent ni d'atteindre de véritables équilibres, ni de favoriser rapidement le déplacement d'un des constituants par l'autre.

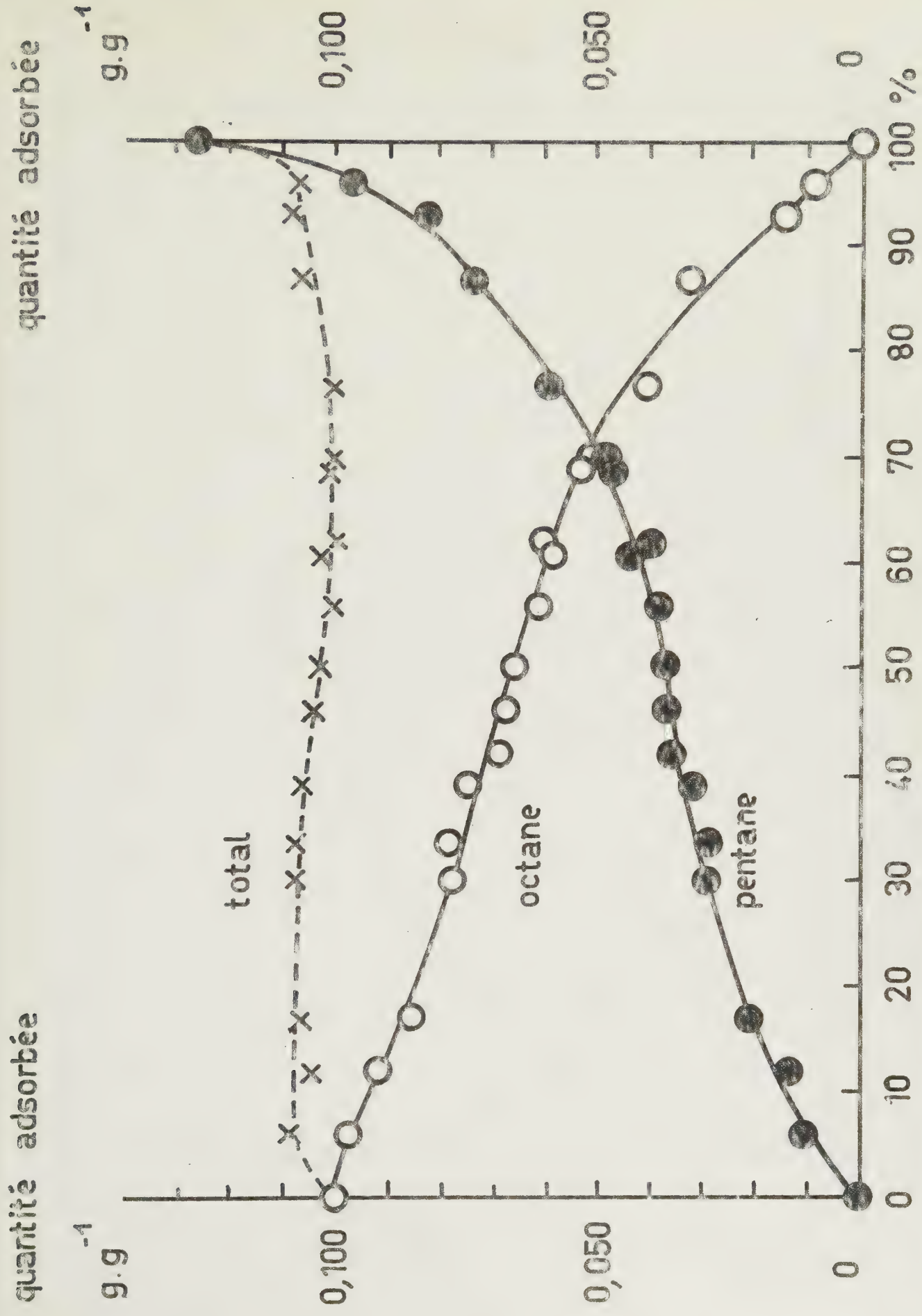


Fig.10 Pseudo-équilibre d'adsorption pentane-octane en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE type 5A

quantité adsorbée

quantité adsorbée

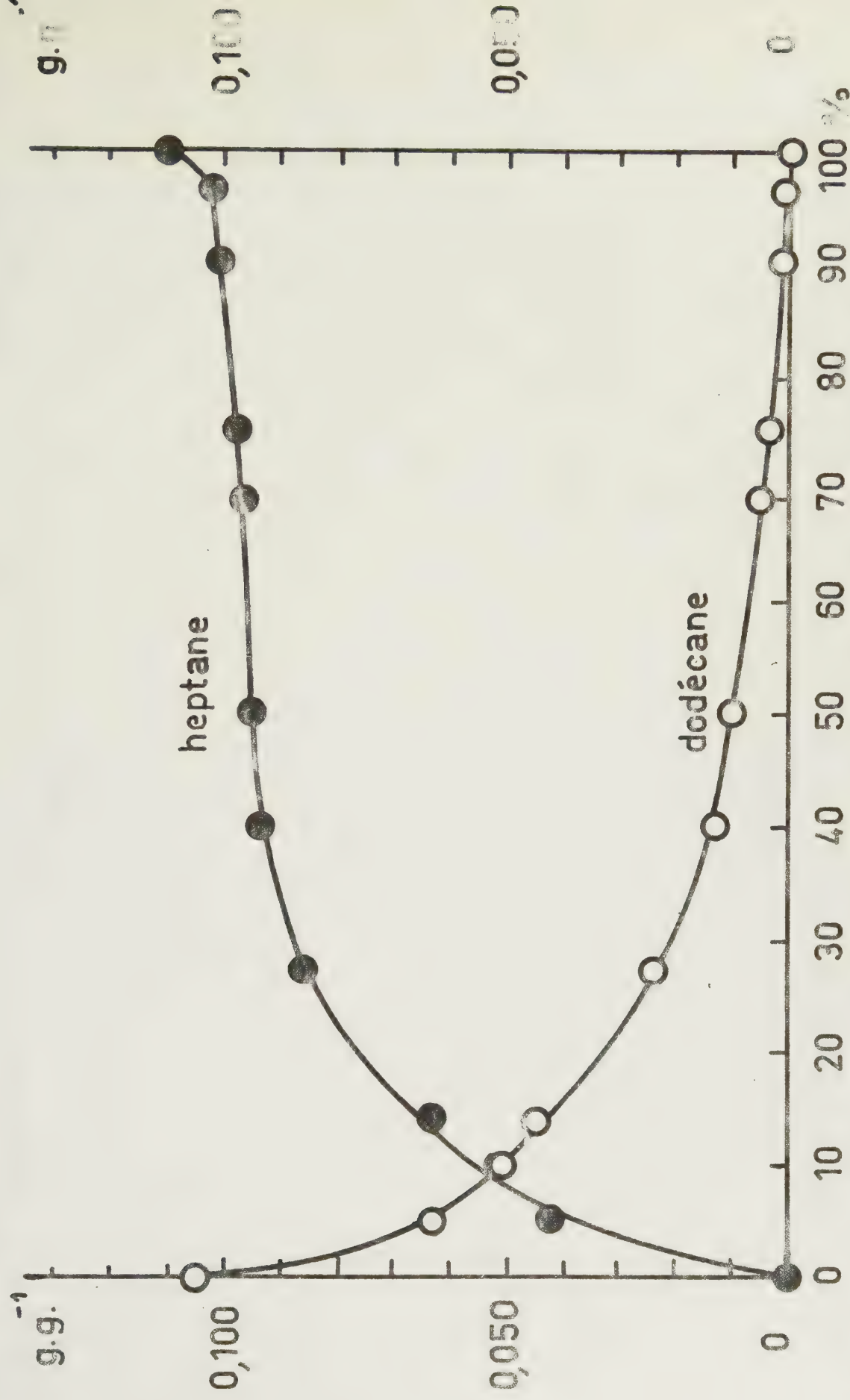


Fig.11 Pseudo-équilibre d'adsorption heptane-dodécane en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE type 5 A

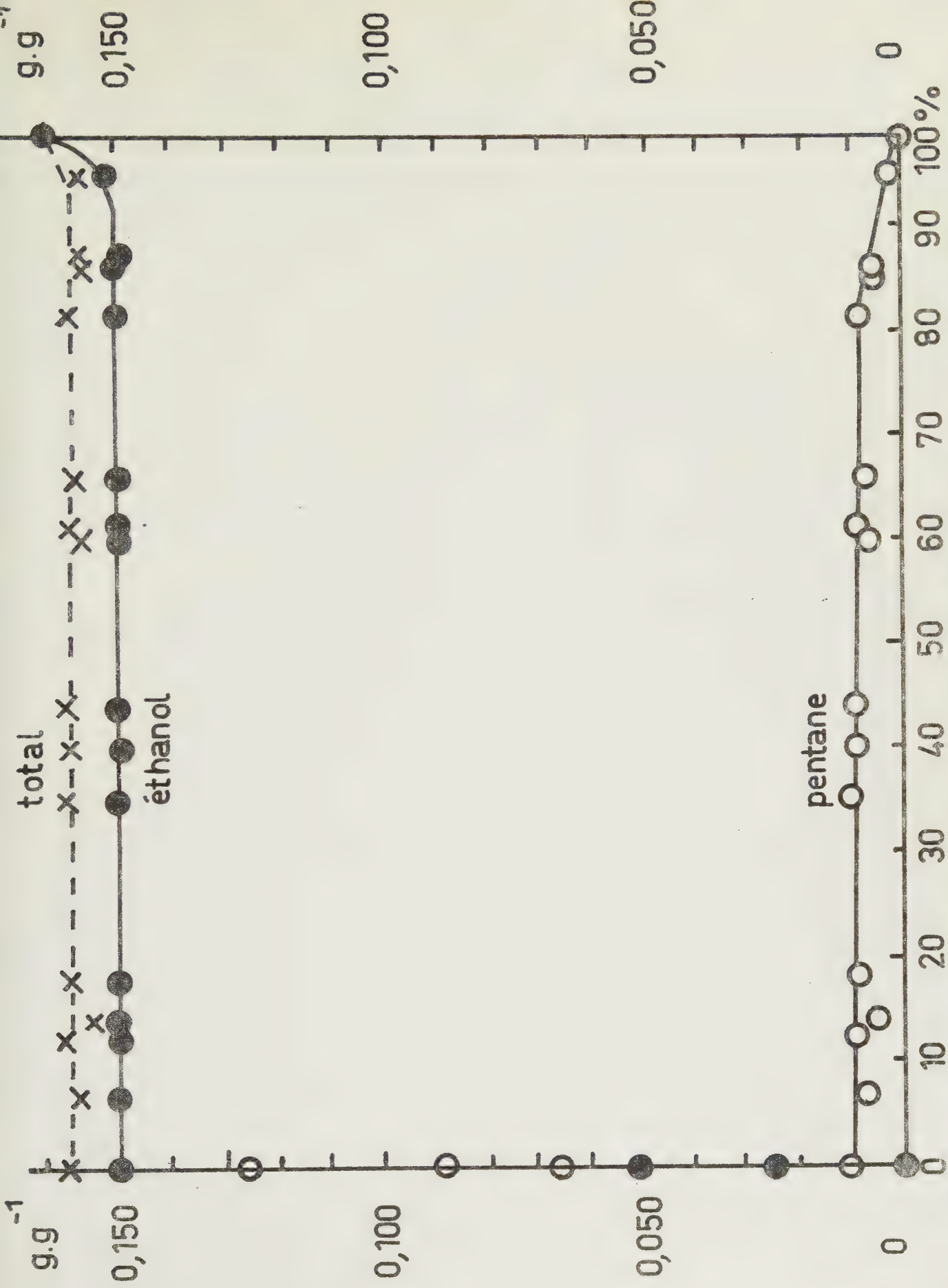


Fig.12 Pseudo-équilibre d'adsorption pentane-éthanol en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE type 5 A

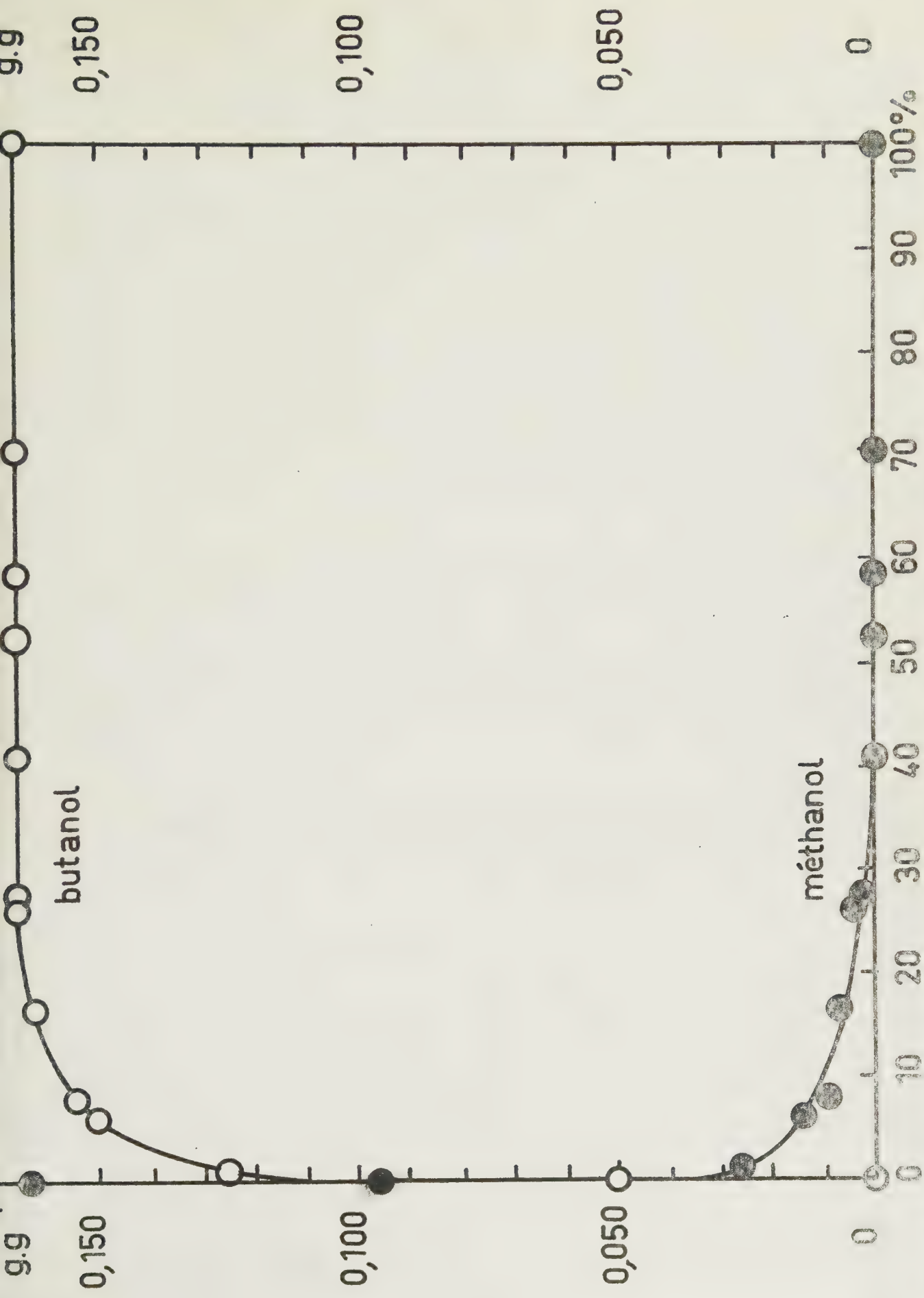


Fig.13 Pseudo-équilibre d'adsorption méthanol-butanol en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE type 5 A

ADSORPTION EN PRESENCE D'UNE PHASE ADSORBEE PREALABLEMENT

Nous avons étudié l'influence de molécules adsorbées préalablement dans un tamis moléculaire type 5 A sur l'adsorption ultérieure d'un hydrocarbure en portant notre attention sur les quantités adsorbées.

1. Technique expérimentale

Des quantités contrôlées de diverses substances sont présorbées dans le tamis de la façon suivante : les échantillons de tamis moléculaire sont mis en présence d'une solution de concentration - en molécules adsorbables - juste nécessaire pour obtenir différentes densités de remplissage des cavités. Après adsorption et mise en équilibre, nous mesurons la concentration à l'équilibre ; dans tous les cas, elle est négligeable devant celle de l'hydrocarbure adsorbé ultérieurement.

L'adsorption de l'hydrocarbure en présence de la phase présorbée s'effectue de la façon habituelle.

Dans le cas de présorption d'eau, nous avons utilisé deux solvants communs à l'eau et aux hydrocarbures de façon à n'avoir qu'une seule phase liquide, les deux solvants utilisés sont l'isobutanol et un mélange de benzène et d'alcool furfurylique.

Dans le cas de la présorption d'un alcane, afin d'éviter le déplacement d'un hydrocarbure léger par un hydrocarbure plus lourd, nous avons toujours présorbé une molécule dont la chaîne était plus longue que celle de la molécule adsorbée par la suite.

2. Résultats expérimentaux

Les courbes (14, 15 et 16) représentent la quantité d'alcane adsorbé en fonction de la quantité de phase présorbée. L'allure générale de ces courbes montre que la quantité d'alcane adsorbée diminue quand la quantité de phase présorbée augmente. Nous remarquons que les présorptions d'eau et d'alcane entraînent une diminution progressive de la quantité d'alcane adsorbée, alors que cette dernière devient rapidement nulle dans le cas de la présorption d'un alcool.

Dans le cas d'adsorption de pentane en présence d'eau présorbée, sachant que ces deux molécules permettent respectivement de saturer tout le volume poreux du tamis, l'allure de la courbe serait prévisible en supposant que les molécules

de pentane complèteraient l'espace encore libre après la présorption de l'eau de façon à remplir toutes les cavités. En fait, le volume total occupé par les deux types de molécules est toujours inférieur au volume poreux du tamis ($0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). De même, dans le cas d'adsorption de dodécane en présence d'eau présorbée, où seule l'eau est susceptible de saturer complètement le tamis, nous pourrions espérer - à l'image d'une boîte rigide remplie de billes de tailles très différentes - obtenir un taux d'occupation des cavités supérieur à celui du dodécane seul et peut-être même accéder à tout le volume poreux du tamis ; mais ce n'est pas le cas.

Le fait que la préadsorption de l'eau affecte ainsi l'adsorption ultérieure des hydrocarbures pourrait être expliqué d'après BRECK (31) par la formation d'associations de molécules d'eau fixées sur la surface de nature ionique du tamis, qui bloqueraient certains pores empêchant ainsi les molécules d'hydrocarbures d'accéder à tout le volume poreux.

Récemment d'ailleurs, VERGNAUD et collaborateurs (12), d'après leurs études des isothermes d'adsorption de l'oxygène sur un tamis moléculaire type 4 A, ont situé les molécules d'eau présorbées très près de l'ouverture des pores et indiqué qu'elles pourraient être localisées près de l'anneau formé par les huit atomes d'oxygène et tout près des cations sodium qui avoisinent les huit atomes d'oxygène.

Dans le cas de l'adsorption d'heptane en présence de dodécane présorbé où aucune des deux molécules prise séparément ne permet de saturer tout le volume poreux, nous notons aussi que la somme des volumes occupés par les deux types de molécules n'atteint jamais la valeur $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pourtant, à ce sujet, BARRER (33) signalait que la molécule non polaire d'un alcane présente un degré de mobilité intracristalline supérieur à celui de l'eau, ce qui devrait finalement permettre un meilleur remplissage des cavités.

Comme nous le verrons dans l'étude de la cinétique d'adsorption, la mobilité d'un hydrocarbure dans le réseau cristallin est d'autant plus grande que la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure est faible. Aussi afin de voir si nous ne pouvions pas obtenir la saturation de la totalité du volume poreux, nous avons essayé d'adsorber une molécule d'hydrocarbure plus mobile que celle d'heptane. Nous avons choisi la molécule de pentane qui - comme nous l'avons déjà vu - permet en outre la saturation du tamis ; mais nous n'avons pas obtenu un remplissage complet des cavités.

quantité d'alcane adsorbé

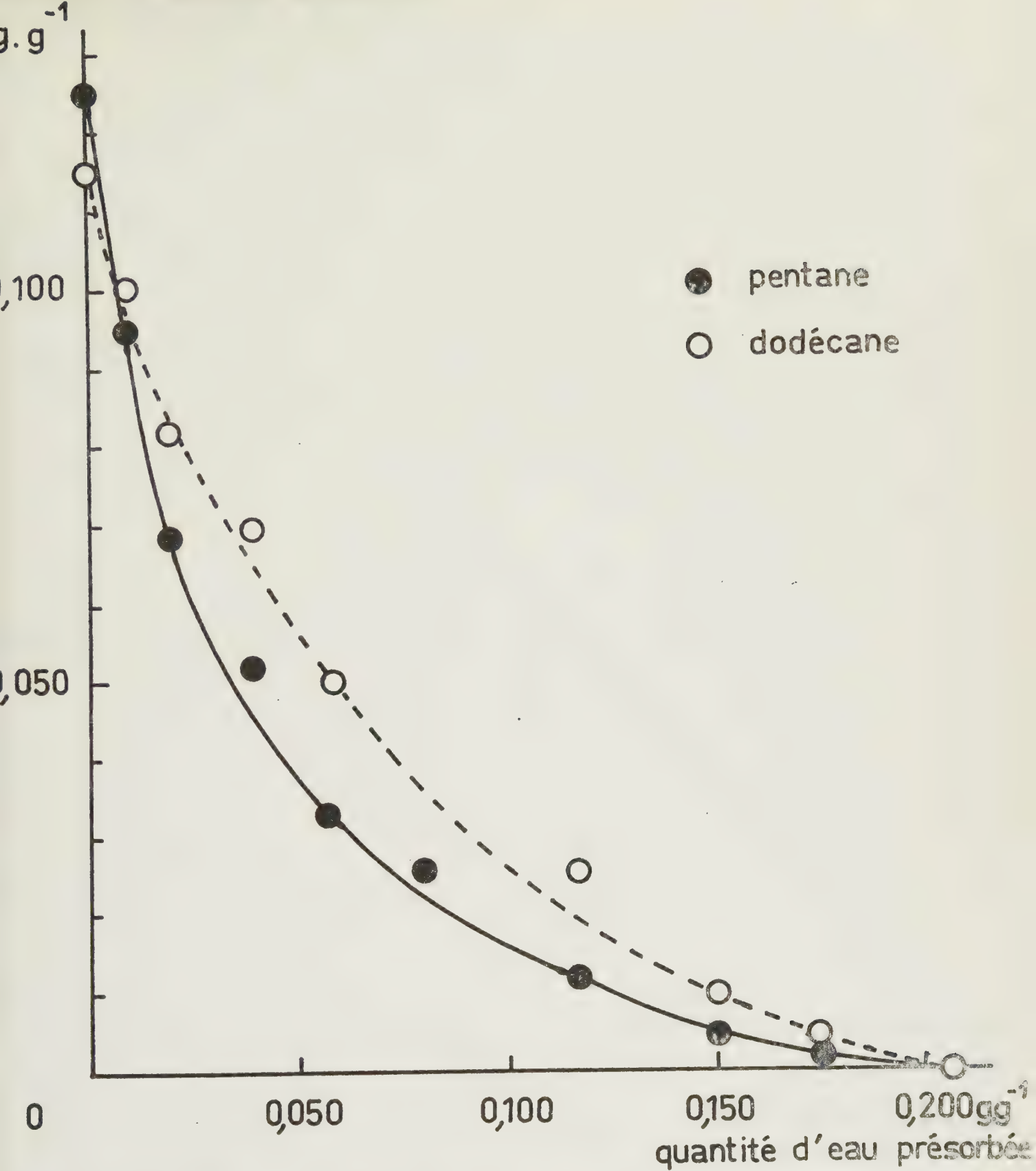


Fig.14 Adsorption de n-alcanes en présence d'eau présorbée sur tamis moléculaires LINDE type 5A

quantité d'heptane adsorbé

g.g^{-1}

100

050

0

0,050

0,100

g.g^{-1}

quantité de dodécane présorbé

g.15 Adsorption de n-heptane en présence de n-dodécane
présorbé sur tamis moléculaires LINDE type 5A

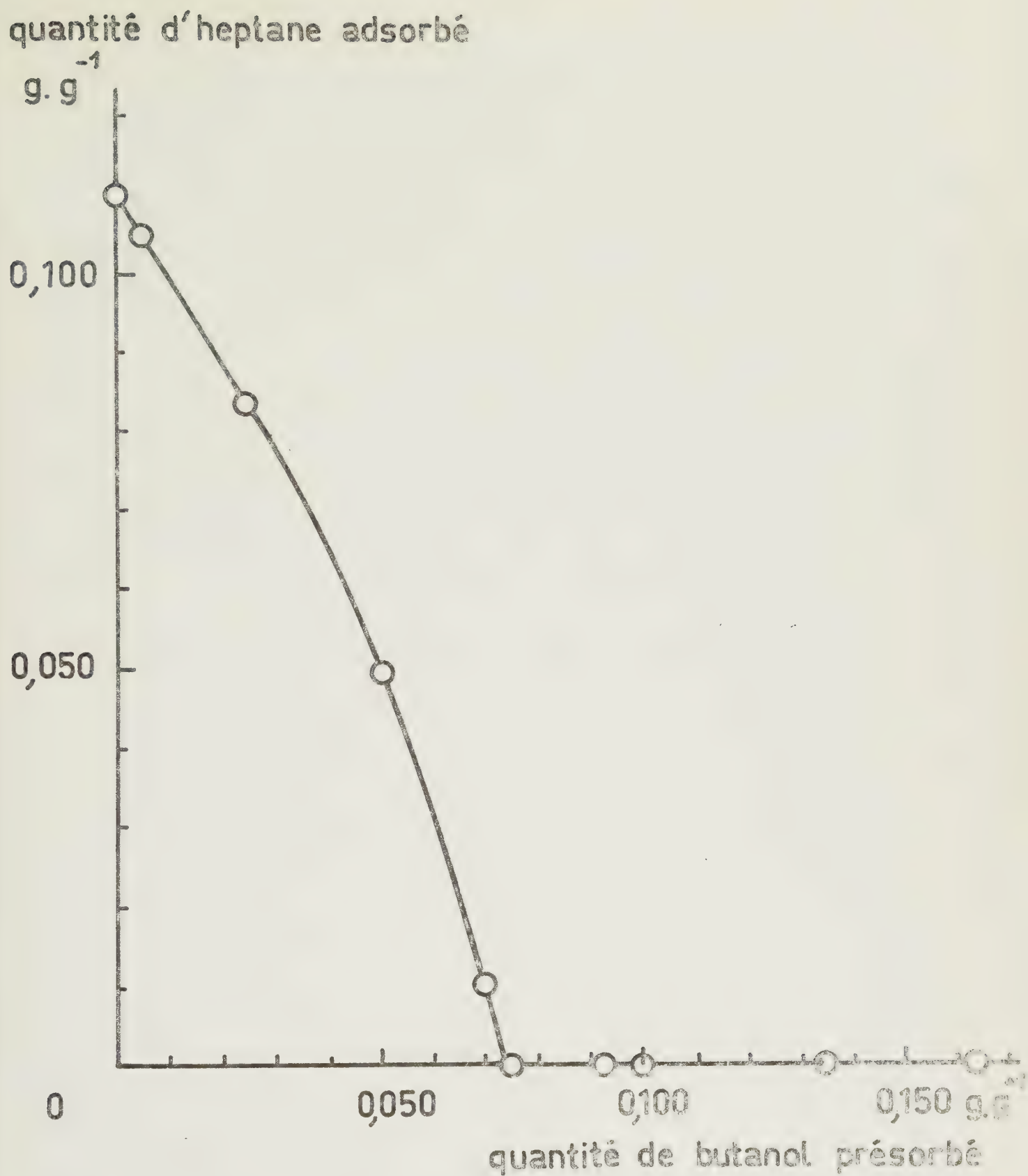


Fig.16 Adsorption de n-heptane en présence de n-butanol présorbé sur tamis moléculaires LINDE type 5 A

En, résumé, bien que la mobilité des hydrocarbures dans un tamis moléculaire soit supérieure à celle de l'eau, nous avons vu que la présorption d'un alcane possède - sur l'adsorption ultérieure d'un autre alcane - une influence identique à celle observée dans le cas de l'eau. La distribution des molécules d'hydrocarbures à l'intérieur des cavités serait probablement telle - même dans le cas où les encombrements stériques respectifs des deux types de molécules en présence sont très différents - qu'elle pourrait expliquer le défaut d'une meilleure densité de remplissage des cavités.

Dans le cas de l'adsorption d'heptane en présence de butanol, l'interprétation donnée pour l'eau est valable ; mais ici la taille de la molécule d'alcool est telle - vis-à-vis de celle de l'eau qu'elle assure une barrière stérique aux molécules d'heptane encore plus efficace que dans le cas de l'eau, ce qui pourrait expliquer qu'à partir d'un certain degré de remplissage des cavités, l'adsorption d'heptane devienne nulle.

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION DES HYDROCARBURES

SUR UN TAMIS MOLECULAIRE TYPE 5 A

- I - INTRODUCTION
- II - ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION D'UN HYDROCARBURE SUR UN TAMIS
MOLECULAIRE FRAICHEMENT REGENERE
- III - ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION SIMULTANEE DE DEUX HYDROCARBURES
SUR UN TAMIS MOLECULAIRE FRAICHEMENT REGENERE
- IV - INHIBITION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION D'UN HYDROCARBURE SUR
UN TAMIS MOLECULAIRE
- V - ETUDE CINETIQUE DE LA DESORPTION D'UN HYDROCARBURE

o

o

o

I - INTRODUCTION

En général, la cinétique d'adsorption d'une molécule sur un tamis moléculaire donné, dépend de la taille de cette molécule. Ainsi BARRER (34) - en comparant le diamètre critique des molécules et le diamètre des pores des zéolithes - avait proposé, du point de vue cinétique, la classification générale des molécules en trois groupes :

- Molécules très rapidement adsorbées : O_2 - N_2 - CH_4
- Molécules adsorbées très lentement : n - alcanes
- Molécules totalement exclues : aromatiques et isoparaffines.

Mais, en fait, la cinétique d'adsorption dépend aussi de la structure cristalline propre de chaque zéolithe. En effet, la position du cation à proximité de l'ouverture des cavités, ainsi que la nature du cation (rayon ionique) influent sur le diamètre effectif des fenêtres des cavités des tamis moléculaires.

Ainsi, il apparaît donc difficile d'extrapoler à un tamis moléculaire de type 5 A les résultats de BARRER obtenus sur la chabazite et l'analcite, bien que leurs structures cristallines soient très voisines. C'est pourquoi, nous avons étudié la vitesse d'adsorption des molécules d'hydrocarbures sur un tamis moléculaire du type 5 A.

II - ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION D'UN HYDROCARBURE SUR TAMIS MOLECULAIRE FRAICHEMENT REGENERE

1. Techniques Expérimentales

A. Etude cinétique de l'adsorption en phase gazeuse pure

Les adsorptions de propane et de butane sont réalisées à températures ambiantes dans un appareil permettant la mesure des surfaces totales des corps solides selon la méthode de BRUNAUER-EMMETT et TELLER (13). L'adsorption effectuée à volume constant, est suivie par variation de la pression du gaz adsorbable en fonction du temps.

Les adsorptions des alcanes supérieures (pentane - hexane - heptane - octane - décane) ont été étudiées par des méthodes gravimétriques :

a) Nous avons tout d'abord utilisé l'appareillage représenté sur la figure (16 bis). L'échantillon de tamis moléculaire, qui est contenu dans l'ampoule A, est mis au contact de la pression de vapeur saturante de l'alcane contenu dans le réservoir B. L'ampoule A - qui plonge dans un bain thermostaté - est à la température ambiante ; le réservoir B est maintenu à une température constante toujours inférieure à la température ambiante. Nous effectuons ainsi des adsorptions successives pendant des temps déterminés et nous mesurons, par pesée, après chaque adsorption, la masse de l'échantillon.

b) Suivant le même principe, nous avons ensuite suivi de façon continue la cinétique d'adsorption des alcanes, grâce à l'utilisation d'une balance UGINE - EYRAUD (*).

B. Etude cinétique de pénétration en phase liquide pure

Une estimation qualitative de la pénétration des molécules est donnée par la mesure du temps total pendant lequel les bulles d'azote gazeux fixé, lors de la régénération, quittent les cavités du tamis, alors que les molécules d'hydrocarbures les y remplacent.

Une détermination quantitative de la pénétration est donnée par la variation de poids apparent de l'échantillon de tamis dans le liquide pur en fonction du temps, suivant la méthode indiquée pour la mesure des quantités adsorbées à saturation. Cependant, nous avons ici opéré sur un tamis moléculaire régénéré dans les conditions habituelles, mais en plus, dégazé sous vide, à température ambiante et mouillé d'un solvant non adsorbable avant sa remise à l'air, de façon à nous affranchir pendant l'adsorption du départ des bulles, qui perturberaient les mesures.

C. Etude cinétique de l'adsorption en solution

Les échantillons de tamis moléculaire sont agités fortement, de façon continue et à la main, avec la solution. L'évaluation de la concentration de l'hydrocarbure en solution en fonction du temps suivie par chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer la cinétique d'adsorption.

2. Résultats expérimentaux

Nous avons tout d'abord réalisé une étude cinétique d'adsorption de la molécule de propane sur les tamis moléculaires LINDE, type 5 A. Alors que, dans le

* Nous avons utilisé la balance UGINE-Eyraud du laboratoire de thermodynamique chimique et d'électrochimie de l'I.N.S.A. Nous remercions Monsieur le Professeur ROLIN et ses collaborateurs de l'aide qu'il nous ont accordée pour cette étude.

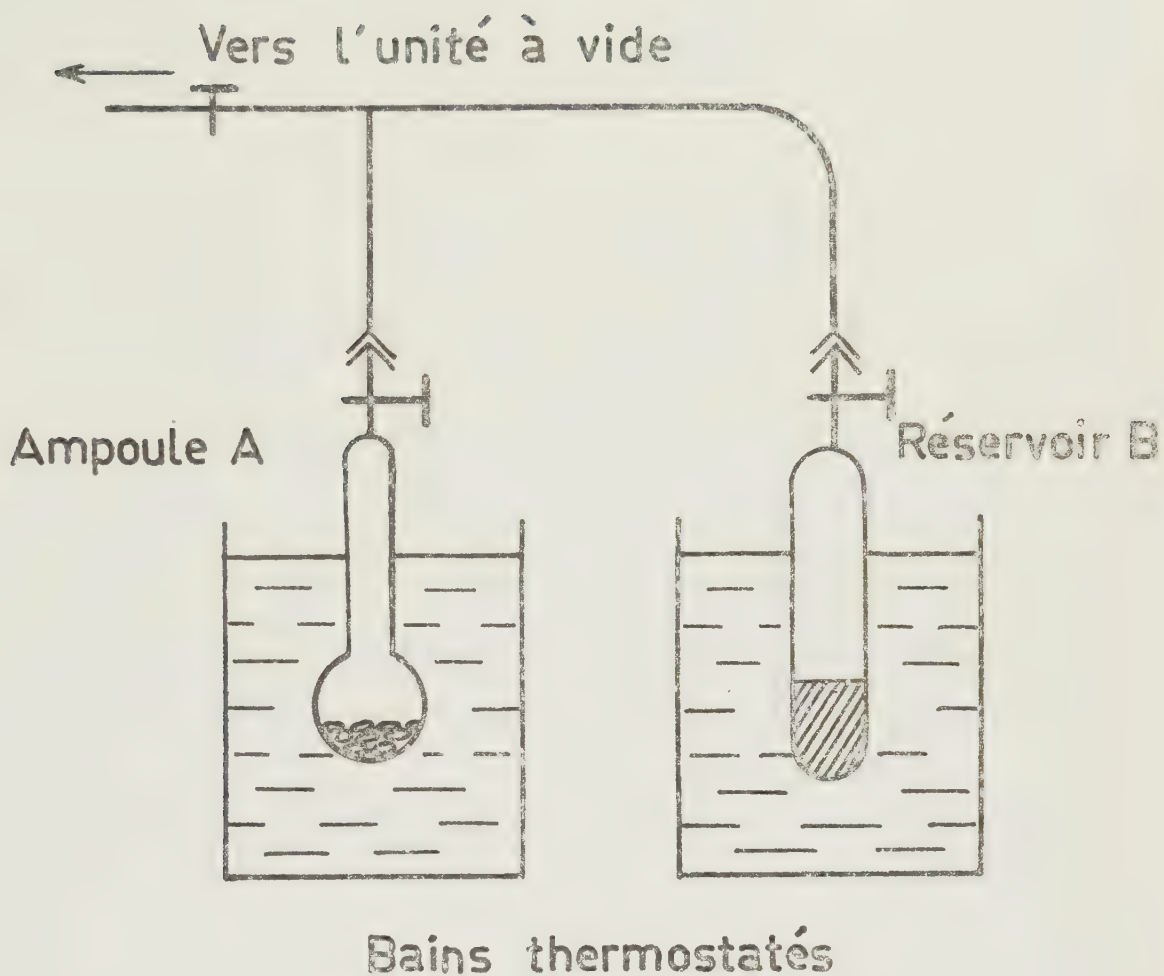


Fig. 16 bis – Schéma de l'appareil d'adsorption d'une vapeur à pression relative constante.

cas de la chabazite, R.M. BARRER (34) indiquait que l'adsorption de propane était lente (saturation atteinte en 100 minutes), nous avons noté que la cinétique d'adsorption de propane sur les tamis moléculaires est très rapide (saturation atteinte en 2 minutes). La différence des cinétiques étant très nettes, nous avons alors entrepris l'étude systématique de l'adsorption de n - alcanes sur les tamis moléculaires LINDE, type 5 A.

a) Phases liquide et gazeuse pures

Les premiers résultats qualitatifs obtenus en phase liquide pure sont présentés dans le tableau (IV).

Tableau (IV) : Temps de saturation des tamis moléculaires pour différents alcanes.

ALCANES	PENTANE	HEXANE	HEPTANE	OCTANE	DECANE
Temps de saturation (Dégagement de bulles)	2 min.	4 min.	6 min.	15 min.	35 min.

Nous remarquons que le tamis moléculaire est saturé d'autant plus lentement que le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule d'hydrocarbure est plus élevé.

La figure (17) qui présente le pourcentage de saturation y du tamis moléculaire en fonction du temps dans le cas de l'adsorption de n - alcanes en phase gazeuse et liquide pure, confirme quantitativement les résultats qualitatifs précédents. Nous constatons, en outre, que pour une molécule donnée de n - alcane, les quantités adsorbées en fonction du temps sont identiques en phases liquide et gazeuse pures.

Puisque ces résultats sont obtenus pour des adsorptions en phases pures, il est logique de supposer que, dans ce cas, la diffusion des molécules d'alcane à l'intérieur du tamis moléculaire est seule responsable de la cinétique d'adsorption. VERMEULEN (35) a proposé une loi cinétique approximative, lorsqu'il y a diffusion dans l'adsorbant, qui est de la forme :

$$\frac{d y}{d t} = K_p a_p \frac{y^{*2} - y^2}{2 y} \quad \text{avec} \quad K_p a_p = \frac{4 \pi^2 D_p}{d_p^2}$$

où D_p est le coefficient de diffusion dans l'adsorbant. L'intégration de l'équation précédente donne l'expression :

$$\text{Log}_e (1 - y^2) = -K_p a_p t$$

Nous avons essayé de représenter nos résultats à l'aide de cette relation et d'en déduire le coefficient de diffusion D_p .

La figure (18) montre que la représentation proposée par VERMEULEN est satisfaisante. On en déduit $D_p = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, pour l'octane. Le tableau (V) présente les valeurs du coefficient de diffusion D_p ainsi obtenues pour différents carbures d'hydrogène.

TABIEAU (V) : COEFFICIENT DE DIFFUSION DE n - ALCANES
DANS LE TAMIS MOLECULAIRE LINDE, TYPE 5 A

ALCANES	COEFFICIENT DE DIFFUSION D_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
PENTANE	$D_p < 17 \cdot 10^{-6}$
HEXANE	$3,5 \cdot 10^{-6} < D_p < 8,2 \cdot 10^{-6}$
HEPTANE	$D_p = 5 \cdot 10^{-6}$
OCTANE	$D_p = 2,2 \cdot 10^{-6}$
DECANE	$D_p = 0,5 \cdot 10^{-6}$

REMARQUE :

Nous avons vu que les cinétiques d'adsorptions des molécules de pentane et d'hexane sont très rapides et du même ordre de grandeur que celle de propane, bien que les longueurs des molécules varient du simple au double. Nous pouvons penser que, dans le cas de ces deux molécules, la cinétique d'adsorption pourrait être limitée par le flux selon lequel la quantité de chaleur produite par l'adsorption serait dissipée. A ce sujet, nous avons observé que la cinétique en phase gazeuse déterminée à la thermobalance était légèrement plus lente que celles obtenues par les autres méthodes en phase gazeuse et liquide, dans lesquelles l'évacuation des calories est effective puisque l'ampoule d'adsorption est maintenue à température constante dans un bain thermostaté.

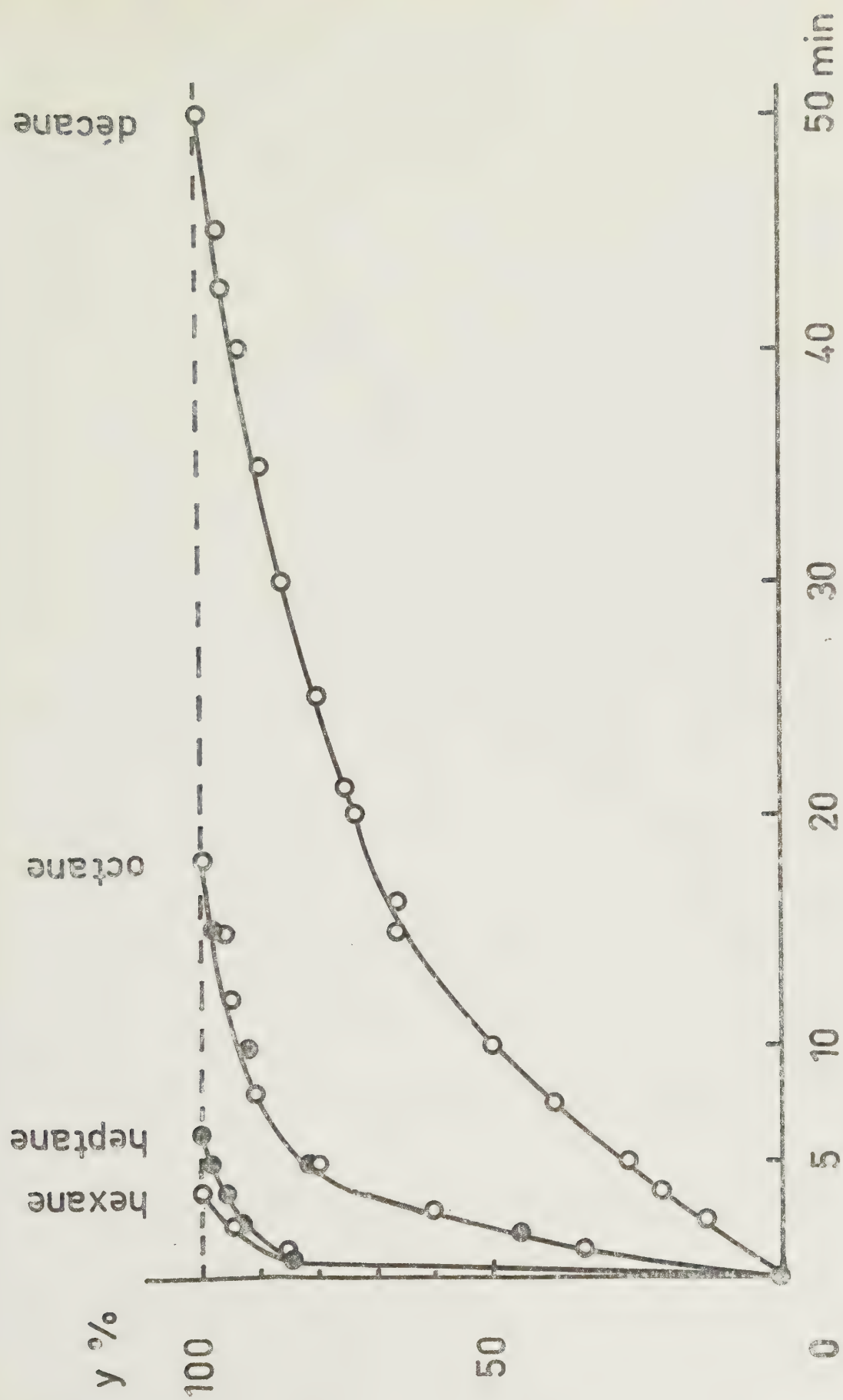


Fig.17 - Evolution du taux de saturation en n-alcanes purs adsorbés sur tamis moléculaires LINDE type 5 A à température ambiante en fonction du temps.

O liquide pur

● vapeur pure

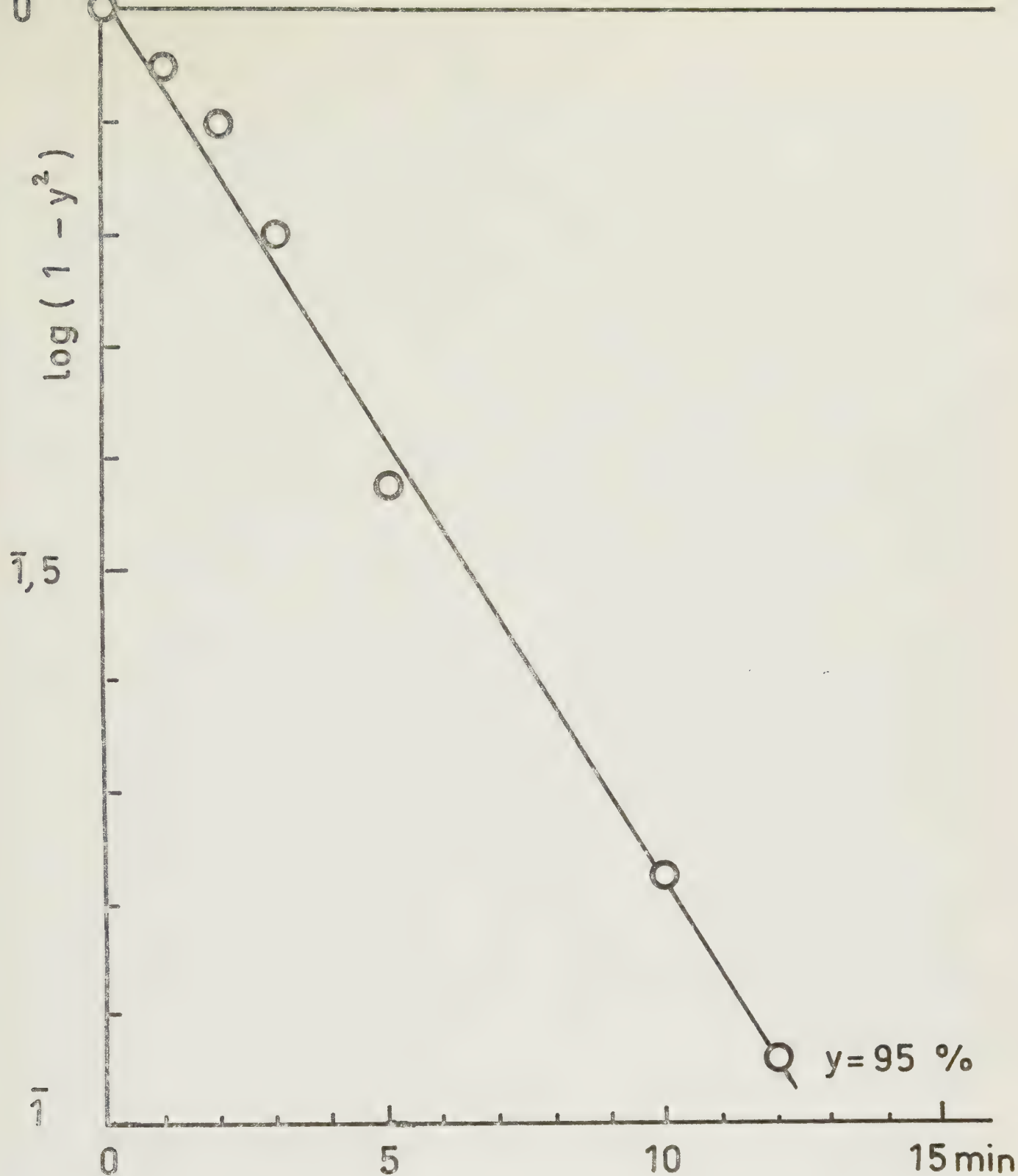


Fig.18 – Essai de représentation des résultats cinétiques d'adsorption de n-octane pur sur tamis moléculaires LINDE type 5A par la relation

$$\frac{dy}{dt} = K_p a_p \frac{y^{*2} - y^2}{2y}$$

b) Solutions

La figure (19) présente un réseau de courbes obtenues en solution pour des titres massiques initiaux variant de 1 à 30% de n - hexane dans le benzène. Nous remarquons que la vitesse d'adsorption de la molécule d'hexane est d'autant plus élevée que la concentration initiale d'alcane en solution est plus forte. La vitesse limite serait celle obtenue en phase pure.

Ces résultats semblent indiquer que la diffusion externe des molécules dans la solution interviendrait sur la cinétique d'adsorption. En effet, puisque les vitesses initiales d'adsorption en solution sont toujours inférieures à la vitesse initiale d'adsorption en phase pure, la diffusion externe devrait être une étape dont il faudra probablement tenir compte pour interpréter les cinétiques d'adsorption en solution. Nous discuterons plus loin en détail les interprétations.

Lors de l'adsorption, sur un tamis moléculaire, de molécules en phase liquide, il se produit, dans la solution, un dégagement visible et continu de petites bulles gazeuses : les molécules adsorbables viennent en effet chasser progressivement les molécules gazeuses fixées par le tamis moléculaire pendant la régénération. Nous avons essayé de voir si le départ des bulles pouvait éventuellement avoir une influence sur la cinétique d'adsorption d'une substance. Dans ce but, nous avons déterminé et comparé des cinétiques d'adsorption obtenues sur des échantillons différents de tamis moléculaires : l'un est régénéré dans les conditions habituelles ; l'autre, **après** régénération, est mis préalablement sous vide avant d'être immergé directement dans la solution à adsorber. La figure (20) montre que les deux courbes obtenues sont rigoureusement identiques, ce qui permet de conclure que le dégagement de bulles est sans influence sur la cinétique, abstraction faite du décalage des courbes. En effet, l'adsorption d'un alcane sur un tamis moléculaire préalablement immergé dans le solvant pur avant l'adsorption proprement dite **est** légèrement retardée par rapport à l'adsorption de la même substance sur un tamis moléculaire mis directement au contact de la solution. Il est probable que, dans le premier cas, le retard à l'adsorption est dû au transfert du soluté dans le solvant qui remplit les macropores de l'adsorbant. Ceci nous amènera plus loin à envisager aussi l'hypothèse de la diffusion dans les pores comme étape de la cinétique d'adsorption en solution.

III - ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION SIMULTANEE DE DEUX HYDROCARBURES SUR UN TAMIS MOLECULAIRE

1. Technique Expérimentale

La technique expérimentale est identique à celle utilisée dans le cas des cinétiques d'adsorption en solution (paragraphe II - 1 -C)

2. Résultats expérimentaux

La figure (21) présente les résultats cinétiques d'adsorption simultanée d'heptane et de dodécane en solution dans le benzène.

Dans un certain domaine de concentration relative, nous constatons que l'adsorption simultanée des deux hydrocarbures s'effectue dans un temps du même ordre de grandeur que celui qui permet d'obtenir la saturation du tamis avec chacun des hydrocarbures pris séparément en solution dans les mêmes conditions.

Par contre, vers les fortes concentrations en alcane le plus léger, nous ne notons tout d'abord expérimentalement qu'une adsorption de l'heptane seul, alors que la sorption de dodécane paraît nulle. Nous remarquons alors que la quantité d'heptane adsorbé en présence de dodécane dans la solution est toujours inférieure à celle d'heptane seul en solution, bien que nous ne notions aucune adsorption de dodécane. La figure (22) indique l'évolution au cours du temps des quantités adsorbées dans ce dernier cas. Après quelques heures, le dodécane est adsorbé lentement alors que la quantité d'heptane adsorbé ne varie plus. Cette adsorption de dodécane se poursuit en l'absence de variation de la quantité d'heptane pendant environ vingt jours jusqu'à atteindre un équilibre. Ce phénomène pourrait être interprété par la compétition cinétique des deux molécules en présence. En effet, la taille de la molécule d'heptane vis-à-vis de celle de dodécane et la valeur de la concentration en heptane devant celle de dodécane permettent de penser que la diffusion de l'heptane serait plus rapide ; ce qui se traduirait dans une première étape par l'adsorption préférentielle d'heptane, sans toutefois dépasser - probablement pour des raisons thermodynamiques - la valeur limite à l'équilibre, ce qui permettrait ensuite l'adsorption de dodécane.

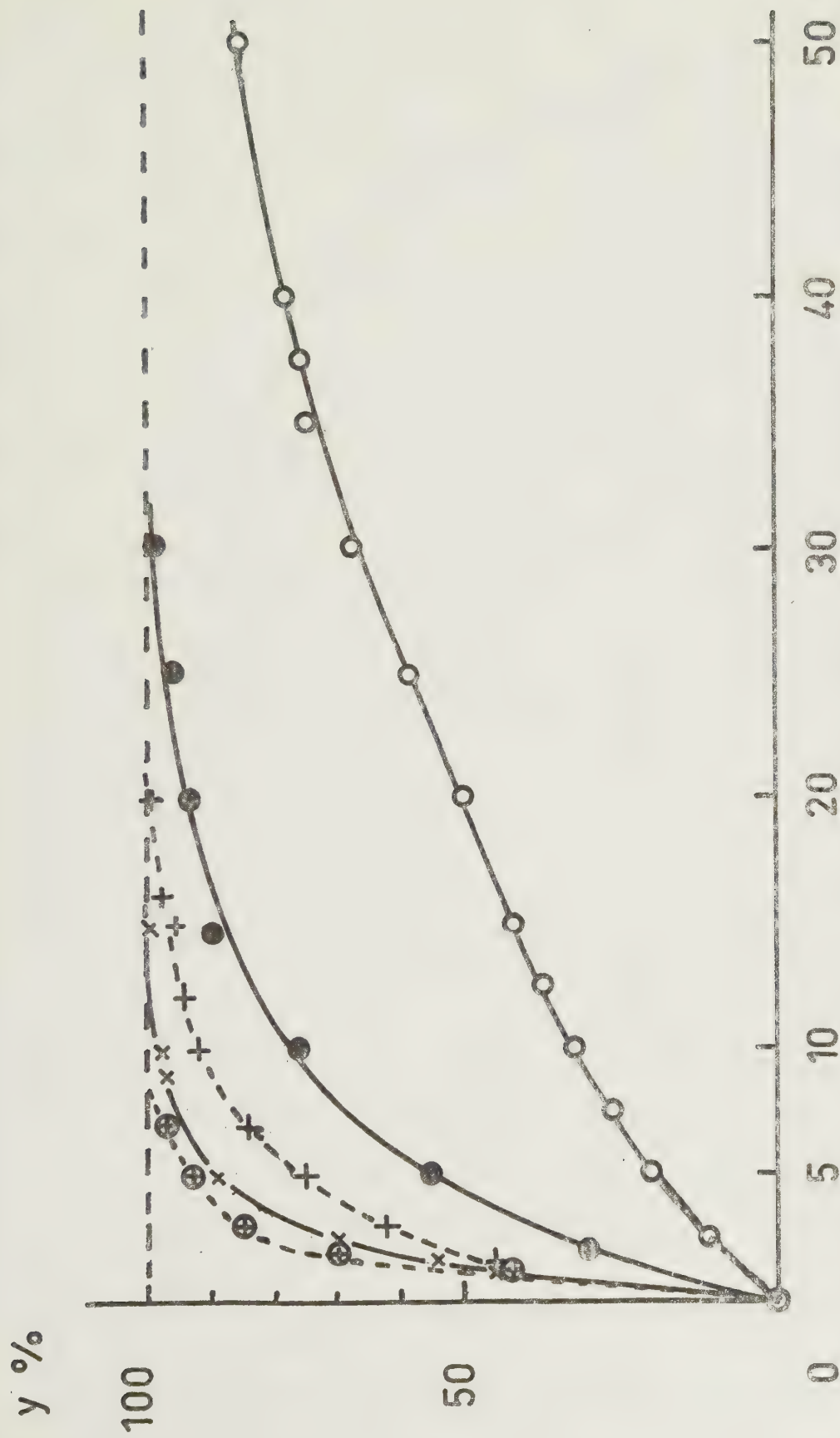


Fig. 19. Variation du taux de saturation en n-hexane adsorbé en solution dans le benzène à 25°C. sur tamis moléculaires LINDE type 5A en fonction du temps. O titre massique : 1% - x titre massique : 5% - + titre massique : 10% - x titre massique : 20% - o titre massique : 30% .

y %

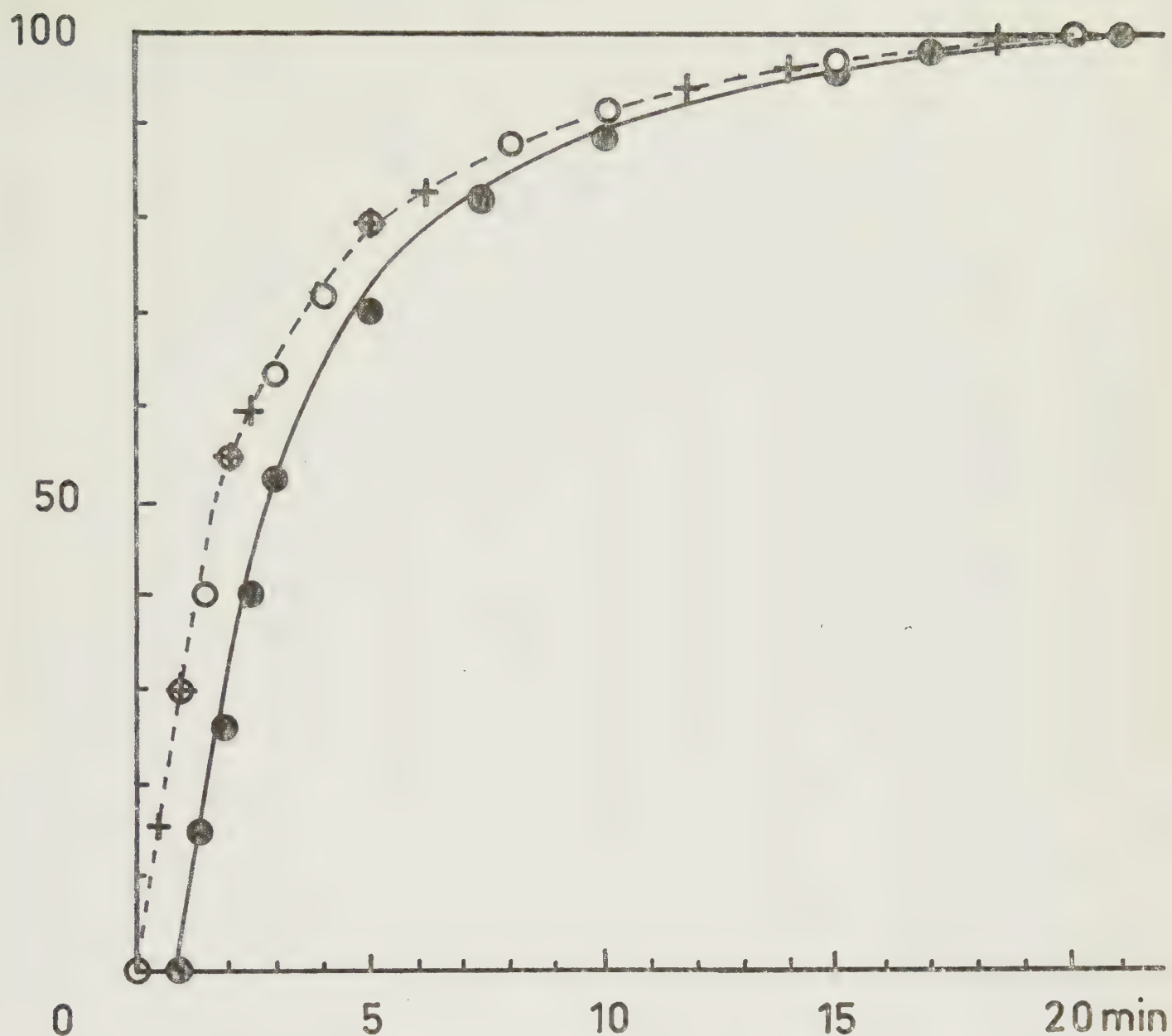


Fig. 20 – Variation du taux de saturation en n-heptane adsorbé en solution dans le tétrachlorure de carbone sur tamis moléculaires LINDE type 5A en fonction du temps.

○ avec) dégagement de bulles
 + sans)
 ● avec immersion préalable dans le solvant pur.

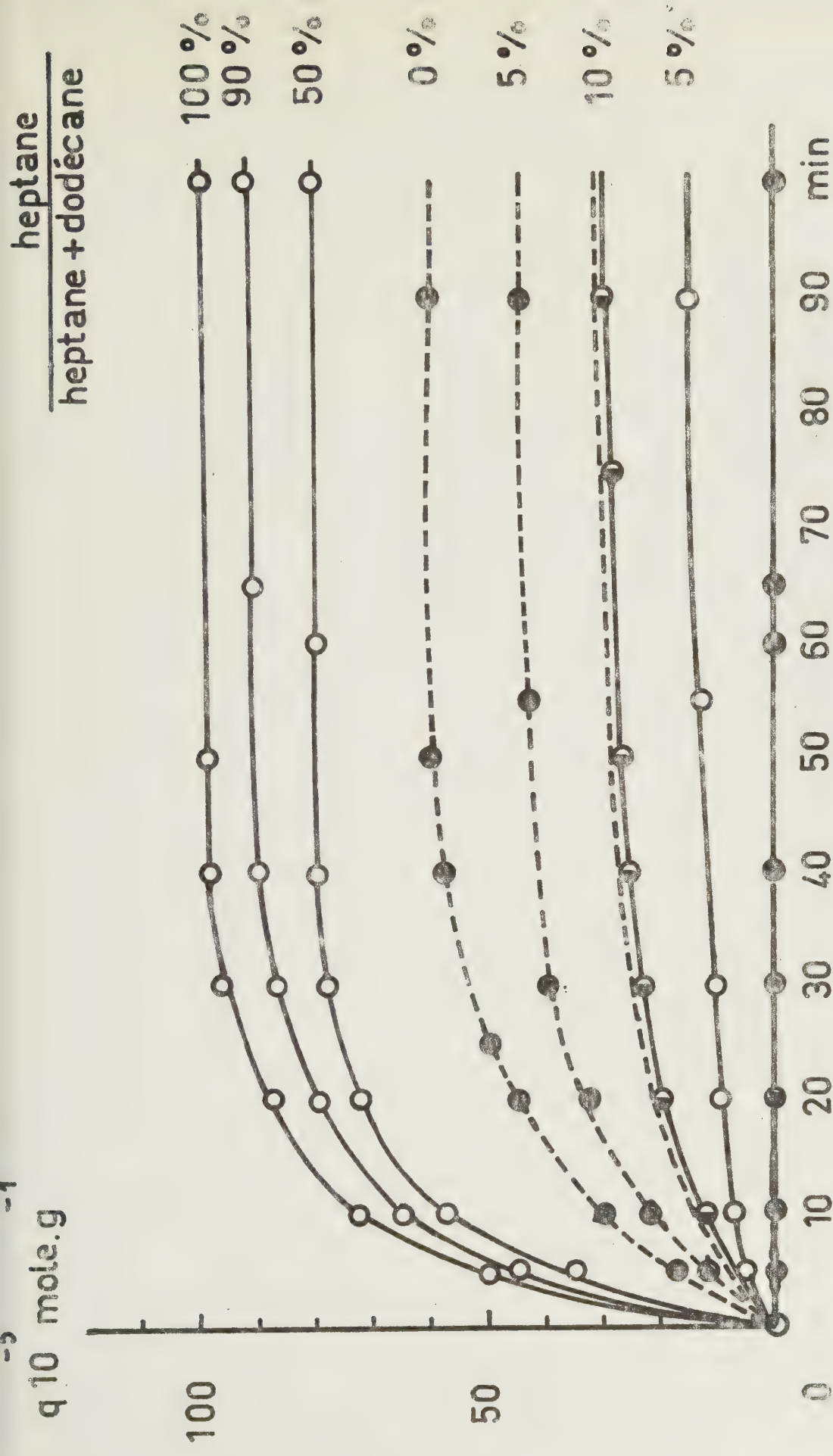


Fig. 21.

Adsorption simultanée de n-heptane et de n-dodécane en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE type 5 A

O heptane ● dodécane

quantité adsorbée

$g \cdot g^{-1}$

0,100

0,050



0

5

10

15

20 jours

Fig. 22. Evolution de l'Adsorption simultanée de n-heptane et de n-dodécane en solution dans le benzène à 25°C sur tamis moléculaires LINDE

IV - INHIBITION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION D'UN HYDROCARBURE SUR UN TAMIS MOLECULAIRE.

R.M. BARRER (36) avait noté dans le cas de la chabazite que l'acétone et la méthyléthylcétone empêchent ou retardent l'adsorption de molécules qui sont habituellement adsorbées en quantités notables et que cet effet d'empoisonnement, dont la cause n'était pas claire, ne se produit pas pour les molécules rapidement adsorbées en l'absence de cétones. Nous avons constaté le même phénomène dans le cas de l'adsorption des hydrocarbures sur un tamis moléculaire type 5 A en présence de cétones. Par exemple, l'adsorption d'octane en solution dans l'acétone ou la méthylcétone est nulle après plusieurs jours. Même dans le cas de la molécule de pentane, dont la cinétique d'adsorption est pourtant rapide en l'absence de cétones, il y a inhibition totale. Au point de vue quantitatif, nous avons constaté, par exemple, dans le cas de l'adsorption d'heptane en solution dans le benzène que l'inhibition se produit pour une valeur du titre massique en acétone de l'ordre de 10^{-3} . Par contre, il faut noter que cette inhibition est inexistante dans le cas d'adsorption de méthanol ou d'éthanol en présence des cétones.

BARRER (36) indiquait également que le thiophène provoquait un effet d'empoisonnement de la chabazite. A température ambiante, nous avons remarqué que l'introduction systématique de thiophène est sans influence sur l'adsorption des hydrocarbures en solution dans le cas d'un tamis moléculaire type 5 A. Ce résultat permet donc de ne pas écarter a priori les possibilités d'utilisation des tamis moléculaires dans le fractionnement des pétroles par exemple.

Nous avons aussi envisagé la possibilité d'un effet d'inhibition de la cinétique d'adsorption des hydrocarbures sur un tamis moléculaire en essayant de bloquer les entrées des cavités par une molécule telle que celle de n - butyl - benzène. La configuration géométrique de cette molécule permet d'imaginer le schéma suivant : dans une première étape le radical n-butyl, qui se présente sous la forme d'une chaîne de diamètre critique identique à celui des alcanes normaux, pourrait en effet s'engager dans les fenêtres des cavités, mais ensuite la progression de l'ensemble de la molécule de butylbenzène vers l'intérieur des cavités serait arrêtée par l'encombrement stérique du cycle benzénique. En réalité, ce schéma n'est pas valable, puisque nous n'avons pas constaté d'inhibition de l'adsorption sur un tamis moléculaire préalablement immergé dans le butylbenzène. D'ailleurs, O'CONNOR(37)

a noté dans le même ordre d'idée que la molécule de n - tridécane est adsorbée normalement sur un tamis moléculaire type 5 A, malgré la présence préalable de n - décylcyclohexane ou de 2-méthyldécane.

V - DESORPTION D'UN HYDROCARBURE FIXE A L'INTERIEUR D'UN TAMIS MOLECULAIRE

1. Technique expérimentale

Un échantillon de tamis moléculaire préalablement saturé par un hydrocarbure en solution est mis à température ambiante en présence d'eau, d'alcools ou d'un autre hydrocarbure. L'évolution des concentrations est suivie par chromatographie en phase gazeuse et permet de déduire la cinétique de désorption.

2. Résultats expérimentaux

Nous avons tout d'abord vérifié, comme l'indique la littérature qu'une molécule d'un hydrocarbure donné est déplacée d'un tamis moléculaire par les molécules d'eau, d'alcools et d'hydrocarbures plus lourds. Nous avons ensuite déterminé des cinétiques de désorption en respectant la règle générale ci-dessus. La figure (23) présente, par exemple, le déplacement de l'heptane par le dodécane en fonction du temps. Nous constatons que le phénomène de désorption est extrêmement lent. La vitesse de désorption en solution reste toujours faible, même dans le cas de déplacement par de petites molécules comme l'eau et le méthanol, qui sont habituellement adsorbées rapidement.

Nous pouvons d'ailleurs concevoir que la désorption en solution soit lente, puisque certaines molécules doivent quitter une à une les cavités du tamis moléculaire pour y être remplacées par d'autres, alors que chaque ouverture des cavités ne permet que le passage d'une seule molécule à la fois dans un sens.



Fig.23 - Désorption de $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ par $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$ sur tamis moléculaires type 5 A.

X Heptane

O Dodécane

CHAPITRE V

ADSORPTION DYNAMIQUE

I. INTRODUCTION

II. EXPOSE DU PROBLEME

III. BILAN DE MATIERE

IV. MECANISME DE L'ADSORPTION

V. PRESENTATION DES INTERPRETATIONS

VI. APPAREILLAGE

VIII. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

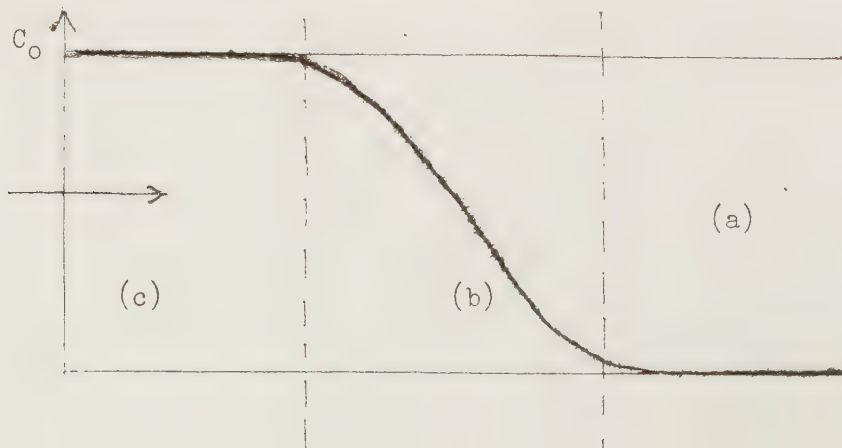
I - INTRODUCTION

L'adsorption, en tant que procédé de séparation, fait partie des opérations physico-chimiques fondamentales permettant par transfert sélectif de matière d'isoler les constituants d'un mélange. Cette opération bien qu'employée dans l'industrie, est restée cependant beaucoup plus limitée dans ses applications que des procédés de séparation tels que la distillation ou l'extraction. Mais à la suite de la fabrication de nouveaux adsorbants synthétiques de type zéolithe, les procédés de séparation par adsorption présentent un intérêt nouveau. C'est pourquoi ceux utilisant les tamis moléculaires font actuellement l'objet de nombreux dépôts de brevets de la part des compagnies pétrolières. Sauf en ce qui concerne le séchage par les tamis moléculaires (38), (39), la littérature est peu fournie en données précises relatives à la séparation des hydrocarbures par les tamis moléculaires (40), (41), (42).

L'objet de cette étude est, d'une part, d'essayer d'obtenir des résultats qui puissent permettre de prévoir une colonne d'adsorption séparant par exemple les hydrocarbures aliphatiques normaux et un solvant (aromatique ou isoparaffines) et d'autre part, d'étudier la cinétique d'adsorption d'une colonne de tamis moléculaire.

II - EXPOSE DU PROBLEME

Si nous envoyons le mélange d'un carbure d'hydrogène aliphatique de concentration fixe C_0 et d'un solvant non adsorbable à un débit constant dans une colonne de tamis moléculaire LINDE, type 5 A, un front d'adsorption, dans lequel les concentrations des phases liquide et solide varient en chaque point, se développe dans la colonne. Ce front une fois formé à l'entrée de la colonne progresse dans celle-ci et à chaque instant nous distinguons trois zones différentes dans le lit.



- une zone (a) en aval du front où le tamis moléculaire est en présence de solvant pur ($C_0 = 0$)
- une zone (b) qui contient le front, dite zone d'adsorption
- une zone (c) en amont du front où le tamis moléculaire est en équilibre avec la solution de concentration C_0 .

Expérimentalement, nous mesurons la composition de la solution à la sortie de la colonne. Nous obtenons ainsi une courbe concentration-temps appelée courbe de perçage ou courbe d'élution. La forme et la position de cette courbe dépendent du système carbure d'hydrogène - tamis moléculaire étudié et des conditions opératoires. C'est à propos de ces courbes concentration-temps déterminées à la sortie de la colonne que nous essayerons de comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

III - BILAN de MATIERE

La première équation nécessaire en vue de traiter le problème posé consiste à faire un bilan du soluté, pendant un intervalle de temps dt , dans un élément différentiel de colonne de volume dv limité par deux sections droites et par les parois de la colonne.

Soit dV le volume de solution de concentration C qui s'écoule dans l'élément dv pendant le temps dt . Le flux de soluté qui entre dans l'élément de volume dv s'écrit :

$$C \, dV$$

Le flux de soluté qui en sort est de la forme :

$$\left(C + \frac{\partial C}{\partial V} \, dv \right) dV$$

La somme des quantités de soluté accumulées dans le volume dv par la phase liquide et l'adsorbant est donnée par l'expression :

$$\int dv \, \frac{\partial C}{\partial V} \, dV + e_b \, dv \, \frac{\partial q}{\partial V} \, dV$$

En écrivant que la différence des flux entrant et sortant est égale à la somme des quantités accumulées, nous obtenons l'équation du bilan de matière :

$$- \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_V = f_b \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_V + \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_V$$

Telle est la forme générale de l'équation exprimant la conservation du soluté dans un élément différentiel de colonne. Dans notre étude, il ne sera pas nécessaire d'utiliser directement cette équation mais une relation beaucoup plus simple déduite de celle-ci et valable dans des cas particuliers.

IV - MECANISMES DE L'ADSORPTION DYNAMIQUE

En général, l'adsorption dynamique d'un soluté dilué dans un solvant inerte peut se faire suivant plusieurs étapes qui sont :

- A : la diffusion externe dans la phase fluide
- B : la diffusion interne dans la phase solide
- C : la diffusion dans la phase fluide contenue dans les pores de l'adsorbant.
- D : La cinétique du processus d'adsorption

L'interprétation du mécanisme global d'une adsorption simple est le plus souvent donnée par les étapes A-B-C, occasionnellement par A-C-D et enfin rarement par A-B-C-D. Nous allons examiner les expressions générales de vitesses qui correspondent aux mécanismes précédents.

A - Diffusion externe dans la phase fluide

Cette étape représente le transfert du soluté de la masse fluide à la surface externe de l'adsorbant par diffusion à travers un film entourant l'adsorbant. Ce transfert de matière de la solution à la particule peut être décrit par l'expression :

$$\frac{d q}{d t} = K_f a_p (C - C_i) \quad (1)$$

dans laquelle K_f est le coefficient de transfert de matière dans le film ; a_p la surface externe des particules par unité de volume du lit ; C et C_i les con-

centrations de soluté respectivement dans la solution et à la surface des particules, q , la quantité de soluté adsorbé en temps t .

Si seule la diffusion externe limite la vitesse de sorption, la concentration C_i à la surface des grains est égale à la concentration C^* en équilibre avec la quantité q . La relation (1) devient alors :

$$\frac{d q}{d t} = K_f a_p (C - C^*) \quad (2)$$

Le coefficient K_f est fonction des propriétés physico-chimiques et de l'état hydrodynamique du fluide. Pour exprimer K_f en fonction de différentes variables, on a généralement recours à des corrélations adimensionnelles du type $Sh = f(Re, Sc)$ et, en particulier :

$$j_D = \frac{K_f}{u} \left(\frac{u}{D_M} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{Sh}{Re Sc^{\frac{1}{3}}}$$

Ce type de corrélation a été introduit par CHILTON et COLBURN pour exprimer l'analogie existante entre les processus de transfert de matière, de chaleur et de quantité de mouvement lors d'un écoulement. Une excellente revue des résultats expérimentaux relatifs au transfert de matière entre un fluide et les grains d'un lit fixe est donnée dans la littérature par NORMAN (43) et par FROMENT (44). Ces relations permettent ainsi de prévoir avec une bonne approximation le coefficient K_f .

Nous avons utilisé la corrélation de CHU et collaborateurs (45) :

$$\begin{aligned} 1 < Re_{dp} < 30 & \quad j_D = 5,7 Re_{dp}^{-0,78} \\ 30 < Re_{dp} < 5,10^3 & \quad j_D = 1,77 Re_{dp}^{-0,44} \end{aligned}$$

La relation de THOENES et KRAMERS (16) conduit à des valeurs identiques :

$$Sh = 1,25 Re^{0,5} Sc^{\frac{1}{3}} + 0,054 Re^{0,8} Sc^{0,4} + 0,8 Re^{0,2}$$

B - Diffusion interne dans le solide

Cette étape représente le transfert du soluté dans la masse de l'adsorbant et dans la phase sorbée mobile, qui couvre la surface des pores et remplit le volume des pores. Si on suppose que les particules sont sphériques et que la diffusion se fait selon la loi de Fick, l'équation de vitesse de diffusion interne est donnée par la relation :

$$D_p \left[\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right] = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3)$$

où D_p est le coefficient de diffusion dans la particule et q la concentration du soluté à la distance r du centre de la particule.

Cette équation est, en général, remplacée par une expression approchée à potentiel linéaire de la forme :

$$\frac{d q}{d t} = K_p a_p (q_o^* - q) \quad (4)$$

où $K_p a_p = \frac{60 D_p}{d_p^2}$ est le coefficient de transfert de matière ; q , la concentration de soluté dans la particule ; q_o^* , la concentration de soluté dans la particule, qui est en équilibre avec la concentration de soluté dans la phase fluide à l'extérieur de la particule et d_p le diamètre des particules.

VERMEULEN (35) a proposé une équation de vitesse à potentiel quadratique qui conduit à une meilleure approximation que la relation (4) de la forme :

$$\frac{d q}{d t} = \psi K_p a_p \frac{q_o^{*2} - q^2}{2 q} \quad (5)$$

C - Diffusion dans la phase fluide contenue dans les pores de l'adsorbant

La vitesse de diffusion d'un soluté dans une sphère, dont les pores sont accessibles aux molécules de soluté et de solvant, est donnée par la relation :

$$D_{\text{pore}} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (6)$$

dans laquelle D_{pore} est le coefficient de diffusion dans les pores ; C_i et q_i

sont respectivement la concentration du soluté dans la phase fluide et dans l'adsorbant, à une distance r du centre.

D - Cinétique du processus d'adsorption

L'équation de vitesse peut être établie dans ce cas à partir d'une étude cinétique de la condensation et de l'évaporation des molécules de soluté à la surface de l'adsorbant (47).

Soit y le taux de saturation en soluté de l'adsorbant. La vitesse de désorption des molécules de soluté à partir de la surface de l'adsorbant est proportionnelle à y , soit par exemple $k_1 y$. La vitesse de condensation des molécules dans l'adsorbant est proportionnelle, d'une part, à la fraction d'adsorbant non occupée, soit $(1 - y)$, et d'autre part, au nombre de molécules de soluté arrivant à la surface, ce nombre étant fonction de la concentration C en soluté. La vitesse de condensation s'écrit donc $k_2 C (1 - y)$. L'équation de la vitesse d'adsorption est alors de la forme :

$$\frac{d y}{d t} = k_2 C (1 - y) - k_1 y \quad (7)$$

En supposant que l'adsorption du soluté sur l'adsorbant peut être représentée par l'isotherme de LANGMUIR de la forme :

$$y = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

et, en posant $k_1 = \frac{k_2}{K_L}$ et $k_2 = K_{cin}$, l'équation de vitesse s'écrit :

$$\frac{d y}{d t} = K_{cin} C (1 - y) - \frac{1}{K_L} y \quad (8)$$

De la même façon, pour une isotherme caractérisée par le coefficient de distribution r' (voir paragraphe suivant), l'expression de la vitesse est :

$$\frac{d y}{d t} = K_{cin} C (1 - y) - r' y (C_0 - C) \quad (9)$$

Dans le cas particulier des isothermes d'adsorption irréversibles obtenues sur

les tamis moléculaires, le coefficient de distribution r' est nul et la vitesse d'adsorption est donnée par la relation réduite :

$$\frac{d y}{d t} = K_{\text{cin}} C (1 - y) = K_{\text{cin}} C_0 x (1 - y) \quad (10)$$

V - PRÉSENTATION DES INTERPRÉTATIONS

Les interprétations proposées dans la littérature peuvent être classées en deux catégories distinctes selon qu'elles se rapportent à un soluté présentant une isotherme linéaire ou une isotherme non linéaire.

Cette classification est effectuée d'après la valeur d'un paramètre appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation, analogue à la notion de volatilité relative utilisée dans les calculs de distillation et ainsi défini :

$$r' = \frac{N (q_0^* - q)}{q (1 - N)}$$

où en plus des notations habituelles, N est la fraction molaire du soluté dans la solution. Une isotherme linéaire est caractérisée par un facteur $r' = 1$. Les isothermes non linéaires sont caractérisées par les facteurs de séparation différents de 1. On distingue :

- les isothermes défavorables ($r' > 1$), dont la concavité est tournée vers l'axe des quantités adsorbées dans le solide,
- les isothermes favorables ($r' < 1$), dont la concavité est tournée vers l'axe des concentrations en soluté dans la phase fluide.

L'allure des isothermes que nous avons obtenues lors de l'adsorption des carbures d'hydrogène sur les tamis moléculaires LINDE type 5 A indique qu'il s'agit d'isothermes non linéaires favorables. Ainsi nous ne présenterons que les interprétations proposées pour cette catégorie d'isothermes.

GLUECKAUF a introduit le premier l'hypothèse selon laquelle, dans le cas d'une isotherme favorable, le front d'adsorption atteint, après un cheminement plus ou moins long dans la colonne, une forme limite stable, puis continue sa progression dans la colonne en se déplaçant parallèlement à lui-même.

Reprenons l'équation du bilan de matière :

$$- \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_V = \rho_b \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_v + \xi \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_v \quad (11)$$

Il est commode de remplacer la variable V représentant le volume total de solution qui est entré dans la colonne par la variable $V - v \xi$ représentant le volume de solution qui a effectivement traversé la couche infiniment petite.

Une propriété fondamentale des dérivées partielles permet d'écrire :

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_V &= \xi \left(\frac{\partial C}{\partial (V - v \xi)} \right)_v - \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_{V - v \xi} \\ - \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_V &= \xi \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_v - \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_{V - v \xi} \end{aligned}$$

L'équation (11) devient alors :

$$- \left(\frac{\partial C}{\partial v} \right)_{V - v \xi} = \rho_b \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_v \quad (12)$$

En posant $x = \frac{C}{C_0}$, $y = \frac{q}{q_0}$ et $Z = \frac{V - v \xi}{D v \xi}$

L'équation (12) se réduit à :

$$- \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_{Z v} = \left(\frac{\partial y}{\partial Z v} \right)_v \quad (13)$$

Cette dernière équation peut s'écrire :

$$- \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_{Z v} = \left(\frac{\partial x}{\partial Z v} \right)_v \times \frac{d y}{d x}$$

ou encore :

$$\frac{d y}{d x} = - \frac{(\partial x / \partial v)_{Z v}}{(\partial x / \partial Z v)_v} = \left(\frac{\partial Z v}{\partial v} \right)_x \quad (14)$$

En admettant l'hypothèse du front stationnaire, le terme $(\partial Z v / \partial v)_x$ de l'équation (14) est équivalent à une constante. L'intégration de l'équation (14) donne alors :

$$y = \text{Constante} \times x \quad (15)$$

Pour que les conditions aux limites soient satisfaites, l'équation (15) se réduit à l'égalité simple :

$$x = y \quad (16)$$

Ceci traduit donc, qu'en tout point du front d'adsorption, la concentration globale réduite $x = \frac{C}{C_0}$ dans la phase fluide est égale à la concentration moyenne réduite $y = \frac{q}{q_0}$ dans les grains des tamis moléculaires.

La littérature présente plusieurs interprétations qui diffèrent par les mécanismes contrôlant la vitesse de transfert du soluté.

A - Diffusion externe

Dans le cas d'une adsorption irréversible, l'équation (2) s'écrit en remarquant que $C^* \ll C$:

$$\frac{d y}{d t} = K_f \cdot a_p \cdot \frac{C_0}{q_0^*} \cdot x = - \frac{d x}{d t} \quad (17)$$

En intégrant pour une colonne de volume v et en évaluant la constante d'intégration par le bilan de matière, DREW - DOUGLAS et SPOONER (48) ont proposé le résultat :

$$1 + \text{Log } x = \frac{K_f \cdot a_p \cdot C_0}{q_0^* \cdot F} (V - v\xi - Vst)$$

soit encore en introduisant la notion de nombre d'unités de transfert :

$$N_f = \frac{K_f \cdot a_p \cdot v\xi}{F}$$

$$\text{Log } x = N_f (Z - 1) - 1 \quad (18)$$

Cette équation est applicable pour $\frac{1}{N_f} < Z < 1 + \frac{1}{N_f}$

B - Diffusion interne dans la phase solide

WICKE (49) et BOYD (50) ont résolu exactement l'équation de transfert (3) associée au bilan de matière et présenté la solution :

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 (\psi N_p (Z-1) + 0,97)} \quad (19)$$

dans laquelle N_p est le nombre d'unités de transfert $N_p = \frac{K_p a_p v \xi}{F} \frac{q_o^* c_b}{c_o \xi}$

En utilisant l'équation de transfert approchée sous forme de potentiel linéaire (4), GLUECKAUF et COATES (51) ont proposé l'expression :

$$x = 1 - e^{-\psi (N_p (Z-1) + 1)} \quad (20)$$

Dans le cas de l'équation de vitesse à potentiel quadratique, VERMEULEN (52) indique le résultat :

$$x = \left[1 - e^{-\psi (N_p (Z-1) + 0,93)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

avec $\psi = \frac{\pi^2}{\pi^2 r' + 15 (1-r')}$ soit dans notre cas $\psi = \frac{\pi^2}{15}$

$$\text{d'où : } x = \left[1 - e^{-\frac{\pi^2}{15} [N_p (Z-1) + 0,93]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

C. Diffusion dans les pores :

Ce problème a été résolu récemment par ACRIVOS ET VERMEULEN (53). Dans le cas d'une isotherme irréversible et en supposant que la concentration en soluté de la solution contenue dans les pores de l'adsorbant est négligeable devant la concentration en soluté dans la phase solide, l'intégration de l'équation (6) conduit à l'expression approchée :

$$x \approx 1 - \left(\frac{1}{3,59} \right)^2 \left[2,39 - N_{\text{pore}} (Z-1) \right]^2 \quad (23)$$

où le nombre d'unités de transfert est $N_{\text{pore}} = \frac{60 D_{\text{pore}}}{F d^2 p}$

Cette courbe tend vers deux limites :

$$\text{-- Pour } x = 0 \quad Z \approx 1 - \frac{1,15}{N_{\text{pore}}}$$

$$\text{-- Pour } x = 1 \quad Z \approx 1 + \frac{2,43}{N_{\text{pore}}}$$

D. Diffusion interne et externe combinées

Quand l'ordre de grandeur des vitesses d'adsorption dans les deux mécanismes est identique, on admet que la diffusion externe détermine la partie de la courbe de perçage située dans le domaine des faibles concentrations, alors que la diffusion interne intervient principalement aux fortes concentrations.

En écrivant que les expressions des vitesses sont égales :

$$k_f (x - x_i) = k_p D \psi \frac{y_i^2 - x^2}{2x}$$

et en introduisant le bilan de matière, VERMEULEN a exposé en détail la méthode de calcul d'une courbe de perçage résultant de l'action simultanée des diffusions interne et externe (35).

E. Cinétique du processus d'adsorption

La solution générale de l'équation de bilan de matière, associée à une isotherme de facteur de séparation r' constant et à la cinétique du processus d'adsorption, a été proposée par THOMAS (54) :

$$x = \frac{J(r' N_R ; Z N_R)}{J(r' N_R, Z N_R) + e^{(r' - 1)(Z N_R - N_R)} \left[1 - J(N_R, r' Z N_R) \right]} \quad (24)$$

où la fonction J de deux variables N_R et $Z N_R$ est donnée par la relation :

$$J(N_R, Z N_R) = 1 - \int_0^{N_R} e^{-Z N_R - \xi} I_0(2 \sqrt{Z N_R \xi}) d\xi$$

dans laquelle I_0 est une fonction de Bessel de première espèce et d'ordre 0.

Dans le cas d'une isotherme irréversible ($r' = 0$), la solution devient :

$$x = \frac{1}{1 + e^{-N_R (Z - 1)} [1 - e^{-N_R}]} \quad (25)$$

Si le nombre d'unités de transfert est élevé ($N_R > 4$), la relation (25) se réduit à l'expression simple :

$$x = \frac{1}{1 + e^{-N_R (Z - 1)}} \quad (26)$$

HIESTER et VERMEULEN (55) ont présenté des résultats numériques généraux en coordonnées logarithmique et statistique. La fonction x est normalement en forme de S en coordonnées linéaires ; par contre, l'échelle statistique utilisée pour $x = \frac{c}{c_0}$ élimine considérablement les courbures de la représentation précédente et permet surtout de placer avec précision les valeurs très faibles et les valeurs proches de l'unité.

VI - APPAREILLAGE

L'ensemble de l'installation est constitué par des éléments standard en verre pyrex, fabriqués par la Société d'Equipement Industriel en Verres Spéciaux. Les éléments sont assemblés avec un joint intermédiaire en téflon par des brides métalliques.

Les colonnes d'adsorption qui sont des longueurs droites à rétreint ont les caractéristiques suivantes :

Diamètre intérieur	12,5 mm	25 mm
Hauteur	150 cm	90 cm
Masse d'adsorbant	135 g	300 g
Masse volumique du lit	0,80 g.cm ⁻³	0,68 g. cm ⁻³
Fraction de vide du lit	0,28	0,38

Les tamis moléculaires contenus dans les colonnes sont supportés

par des grilles métalliques en toile d'acier inoxydable qui reposent sur le rétreint des colonnes. Une résistance chauffante enroulée en hélice autour de la colonne permet d'assurer le chauffage de la colonne, au moment du dégazage.

La température de la colonne est mesurée par l'intermédiaire de thermocouples chromel-alumel. La régulation de la température est assurée par un régulateur à deux directions fourni par la PYROMETRIE INDUSTRIELLE. La puissance maximum de chauffe est de l'ordre de $1,5 \text{ watts.cm}^{-2}$. Des coquilles de laine de verre, facilement démontables, d'une épaisseur de 40 mm, permettent de calorifuger la colonne.

L'alimentation de la colonne est assurée par un réservoir en charge d'une capacité utile de 5 litres. Le débit de la solution d'alimentation est réglé par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau en acier inoxydable et contrôlé visuellement par un rotamètre.

Les canalisations de liaison entre les diverses parties de l'appareillage sont réalisées en tube souple qualité VOLTALEF, matériau dont la tenue aux hydrocarbures est excellente.

VII - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

A. Adsorption

La solution d'alimentation à concentration constante donnée arrive au bas de la colonne d'adsorption et monte progressivement le long de celle-ci ; en tête de colonne, la solution est recueillie et analysée périodiquement par chromatographie gazeuse. On considère que l'essai d'adsorption est terminé quand la concentration en tête de colonne atteint 95 à 100 % de la concentration initiale. L'alimentation est alors arrêtée, la retenue de la colonne est éliminée par soutirage en pied de colonne et on procède à la désorption et à la régénération.

B. Régénération

Les tamis moléculaires contenus dans la colonne d'adsorption sont régénérés par balayage par de l'azote sous pression réduite à 350°C . D'après les résultats d'une étude systématique de la désorption par DEFIVES et BUZON (40), c'est la méthode de régénération la plus efficace et la plus rapide. La mise en oeuvre de la phase régénération s'effectue de la façon suivante : on effectue le vide dans la colonne tout en envoyant de l'azote "U" à un débit tel que la pression en tête de colonne soit de l'ordre de 150 mm et en mettant la colonne en chauffe. Le sens de

$x\%$
100

75

50

25

0

500

1000

1500

2000

2500 cm^2



Fig. 24. Courbes expérimentales d'élution (solvant: CCl₄)

$l = 12,5 \text{ mm}$ - $h = 150 \text{ cm}$ - $C_x = 1\%$ hexane

● $19,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ - ○ $9,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

○ $5,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

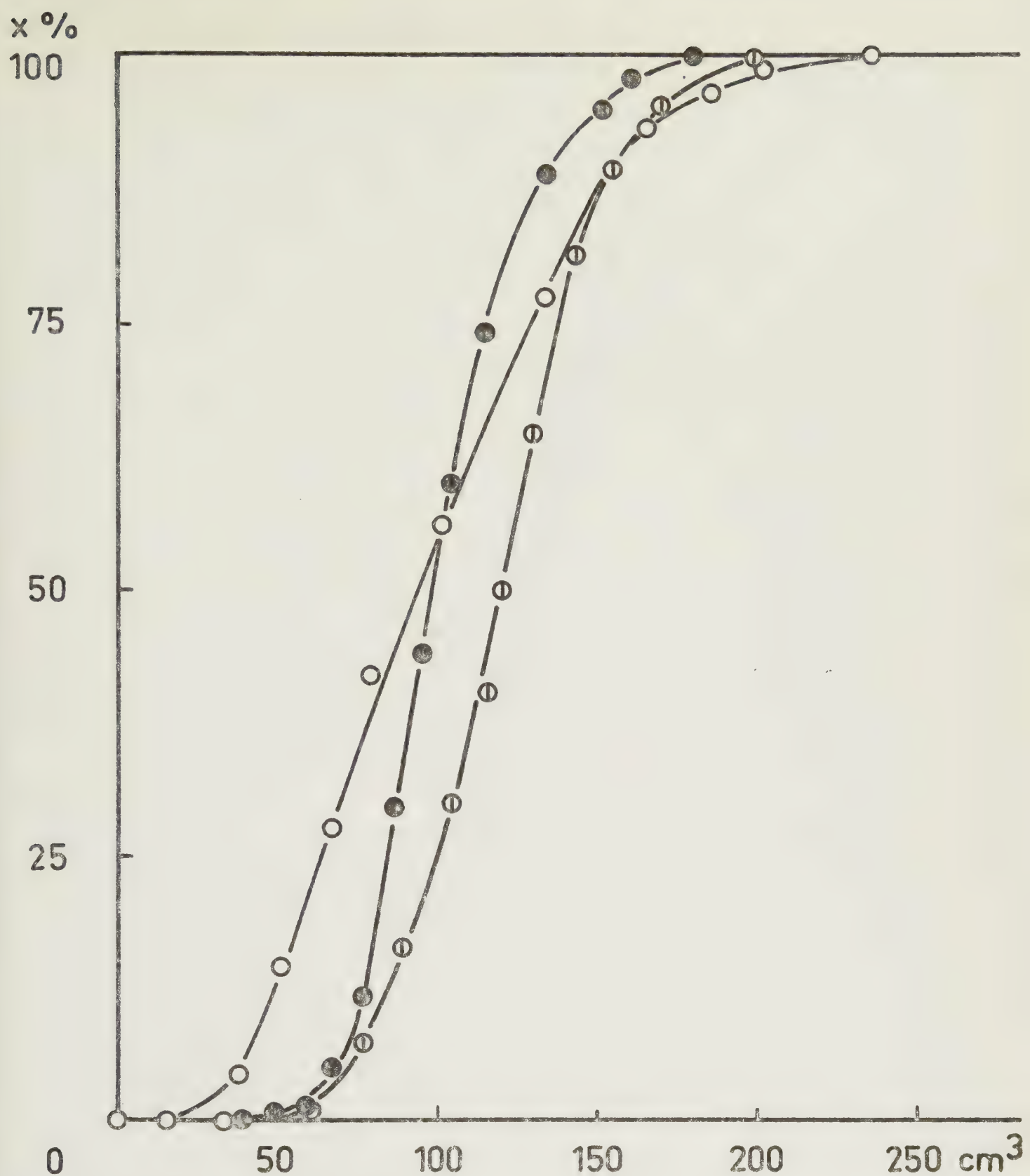


Fig. 25 Courbes expérimentales d'élution (solvant CCl_4)

$Q = 12,5 \text{ mm} - h = 150 \text{ cm} - C_0 = 9\% \text{ hexane}$

$\circ$ $6,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ $\bullet$ $1,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

$\ominus$ $5,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

X%

100

75

50

25

0

1

2

3

4

5

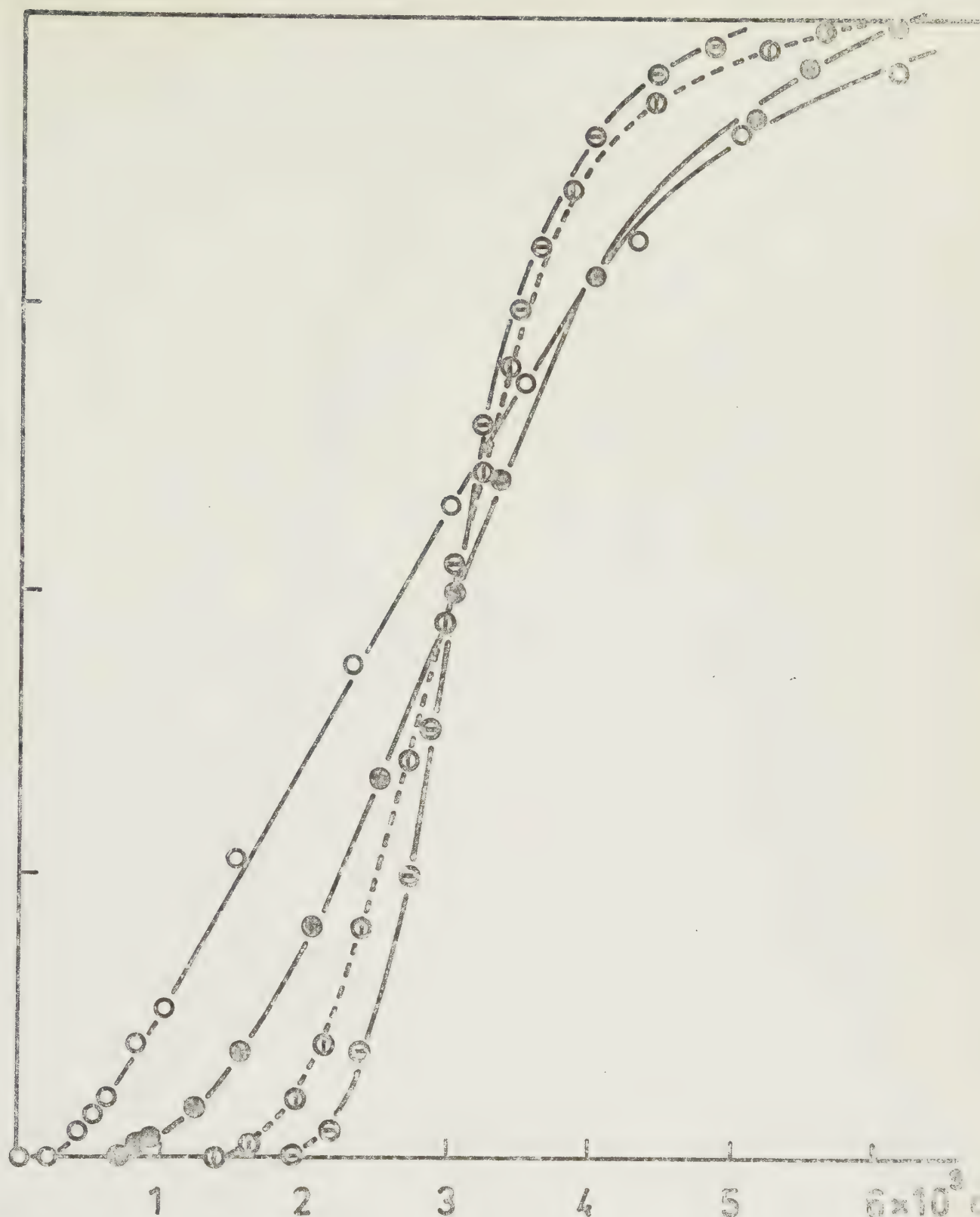
 $6 \times 10^3 \text{ cm}$ 

Fig. 26 - Courbes expérimentales d'élution. (solvant C_6H_6)

$\varnothing = 25 \text{ mm}$; $h = 90 \text{ cm}$; $C_0 = 1\%$ hexane

○ $37,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; ⊙ $14,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

● $28,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; ⊗ $10,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

x %
100

75

50

25

0

500

1000

1500

2000 cm³

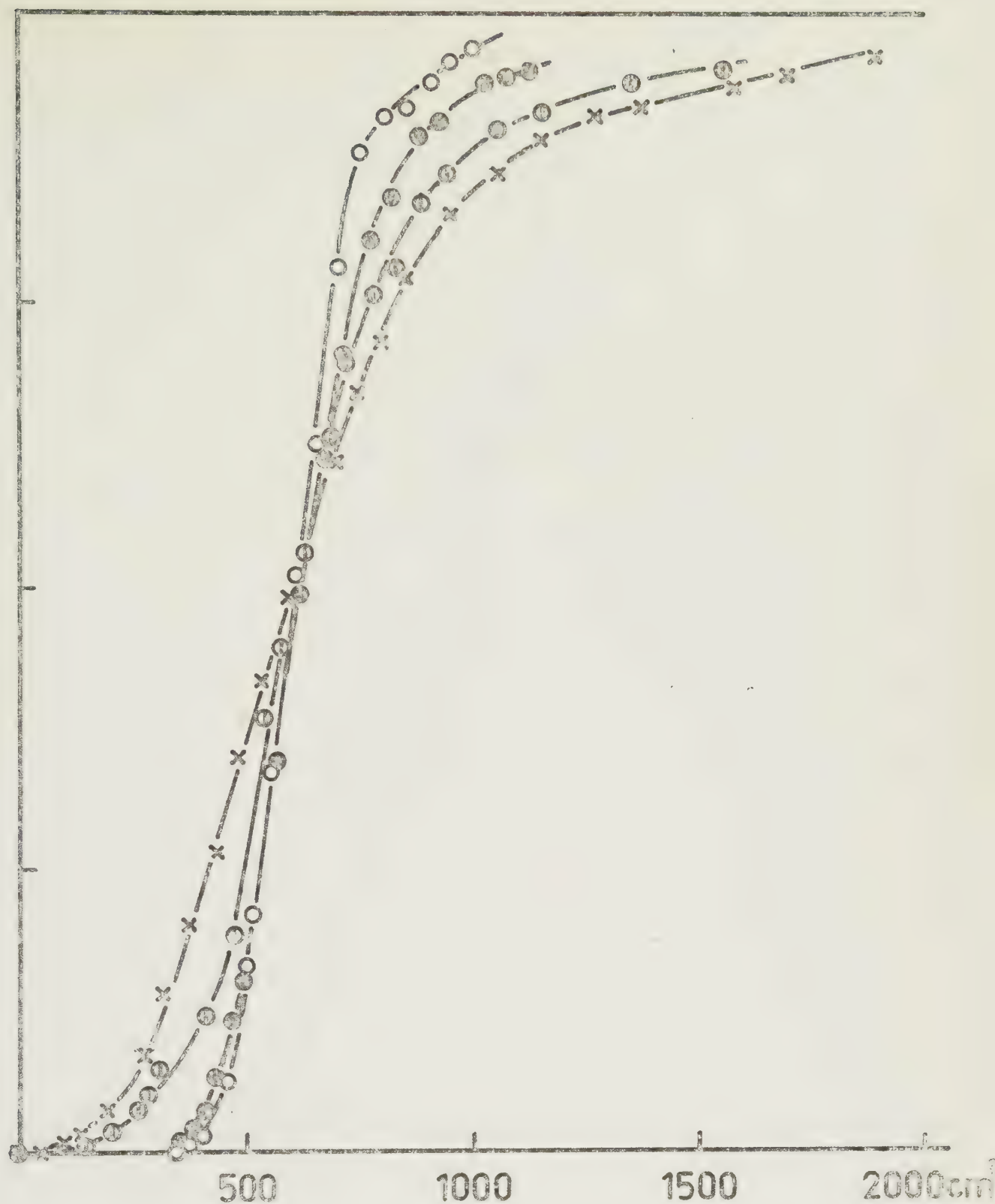


Fig.27 Courbes expérimentales d'élution (solvant C_6H_6)

$Q = 25 \text{ mm} - h = 90 \text{ cm} - C_0 = 5\% \text{ hexane}$

x $30,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} - 23,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ o

● $14,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} - 8,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ o

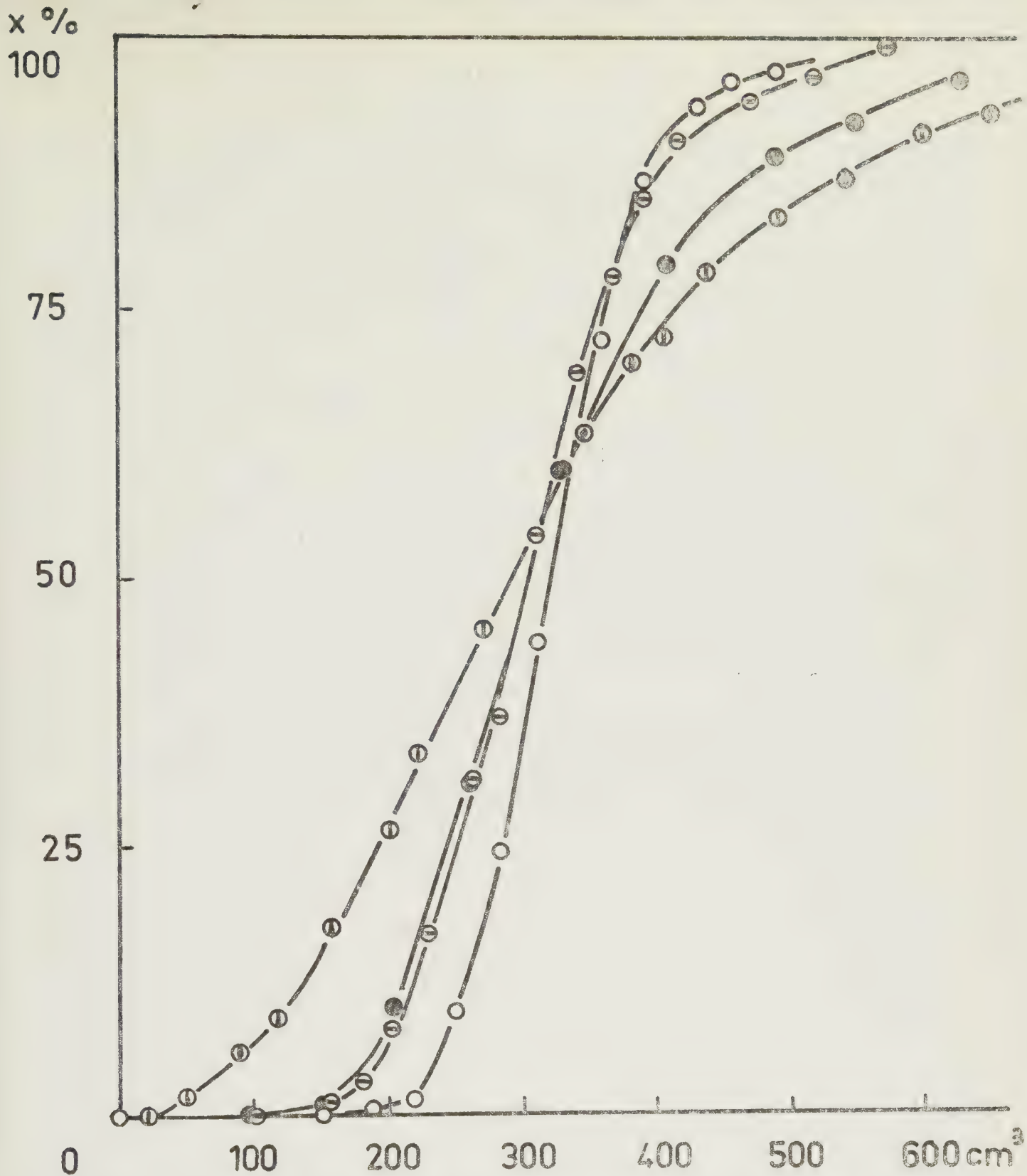


Fig. 28 Courbes expérimentales d'éluion (solvant C_6H_6)

$\emptyset$ = 25 mm - h = 90 cm - C_0 = 10 % hexane

$\oplus$ 34,5 $cm^3 \cdot min^{-1}$ - $\bullet$ 20,1 $cm^3 \cdot min^{-1}$

$\ominus$ 14 $cm^3 \cdot min^{-1}$ - $\circ$ 9 $cm^3 \cdot min^{-1}$

la circulation de l'azote dans la colonne est l'inverse de celui de la progression de la solution lors de l'adsorption. Le temps de désorption adopté est de 4 heures. Ensuite, on coupe le chauffage, on cesse de faire le vide, tout en laissant passer l'azote jusqu'à ce que la pression revienne à 1 atmosphère. Les coquilles de calorifugeage sont alors déposées, de façon à réduire le temps de refroidissement qui est d'une heure.

VIII - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme de courbes de concentration en fonction du temps. Au début, puisque le solvant pur sort seul, nous avons une ligne horizontale de concentration nulle ; puis au bout d'un certain temps, appelé point de rupture, l'analyse met en évidence les premières traces de soluté dans le mélange qui sort de la colonne. La concentration en soluté augmente progressivement avec le temps jusqu'à une valeur finale pratiquement égale à la concentration C_0 d'entrée pour un temps appelé point de saturation ; ce qui se traduit par une courbe en forme de S.

Les figures (24) à (28) montrent les résultats obtenus sur les colonnes d'adsorption pour des solutions de n-hexane dans le benzène et le tétrachlorure de carbone dans une gamme de débits variant de 1 à 50 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour diverses concentrations.

o o

o

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS

I - ESSAIS D'INTERPRETATION DES COURBES D'ELUTION PAR LES MECANISMES HABITUELS DE DIFFUSION

1. Diffusion interne
2. Diffusion externe
3. Influence combinée des diffusions interne et externe
4. Diffusion dans les pores
5. Conclusion
6. Revue des causes probables de l'échec

II - ESSAIS D'INTERPRETATION DES COURBES D'ELUTION PAR LA CINETIQUE DU PROCESSUS D'ADSORPTION

1. Essai de détermination du coefficient global de transfert en vase clos.
2. Détermination du coefficient global de transfert en couches minces.
3. Prévisions des résultats en lits épais.

III - CONCLUSION

o

o

o

I - ESSAI D'INTERPRETATION DES COURBES D'ELUTION PAR LES MECANISMES HABITUELS DE DIFFUSION

Pour essayer d'interpréter les phénomènes qui régissent l'adsorption sur les tamis moléculaires, nous utiliserons l'ensemble des résultats établis par VERMEULEN (52). Les travaux de CONVERS (41) montrent que la simplification relative à l'isotherme irréversible est pleinement justifiée lors de l'adsorption sur les tamis moléculaires dans le domaine où la quantité adsorbée est indépendante de la concentration en solution.

1. Diffusion interne

Comme nous l'avons déjà mentionné, la structure même des tamis moléculaires permet d'émettre l'hypothèse vraisemblable que la diffusion interne dans les grains d'adsorbant est une étape importante de la cinétique d'adsorption puisque les diamètres des molécules et des fenêtres des cavités sont du même ordre de grandeur malgré les réserves faites antérieurement. Nous allons rechercher si les courbes cinétiques présentées précédemment satisfont à la loi cinétique déterminée par la diffusion interne dans l'adsorbant.

La figure (29) montre que l'équation (5) de vitesse à potentiel quadratique représente convenablement les résultats expérimentaux obtenus en vase clos, presque jusqu'à saturation. Il est donc possible d'en déduire la valeur du produit $K_p a_p$. Le tableau (VI) présente les valeurs de $K_p a_p$ déterminées par cette méthode lors de l'adsorption de n - hexane en solution pour des concentrations initiales différentes.

TABLEAU (VI) : VALEURS DE $K_p a_p$ en FONCTION du TITRE de la SOLUTION

SOLVANT	SOLUTE	TITRE MASSIQUE %	$K_p a_p \text{ sec}^{-1}$
BENZENE	HEXANE	1	$3 \cdot 10^{-4}$
"	"	10	$2,9 \cdot 10^{-3}$
"	"	20	$3,8 \cdot 10^{-3}$
"	"	30	$6,20 \cdot 10^{-3}$
CCl ₄	"	1	$4,5 \cdot 10^{-4}$

L'examen de ces résultats montre que le coefficient de transfert dans la phase solide n'est pas indépendant de la concentration C_0 de la solution, alors qu'on devrait s'attendre à une valeur constante de K_p , quelle que soit la concentration, s'il s'agissait exclusivement d'un processus de diffusion interne. Ce premier résultat permet de bien mettre en évidence le fait que la diffusion interne n'est probablement pas la seule étape régissant la cinétique d'adsorption. Les précédentes valeurs de $K_p a_p$ permettent néanmoins de calculer le nombre d'unités de transfert N_p par la formule
$$N_p = \frac{K_p a_p v \epsilon D}{F}$$
 et de prévoir ainsi par la relation (22) les fronts théoriques d'adsorption.

La figure (30) présente à titre d'exemple la courbe d'élution expérimentale obtenue sur une colonne de 25 mm de diamètre et de 90 cm de hauteur dans le cas d'une solution de titre massique 10 % n - hexane dans le benzène pour un débit de $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et le front théorique d'adsorption dans les mêmes conditions en supposant que la cinétique d'adsorption soit régie par la seule diffusion interne.* Il est clair que les deux courbes obtenues sont nettement différentes. Nous avons vu par ailleurs que la cinétique de n - hexane pur à l'état liquide permet plus valablement d'estimer la valeur de $K_p a_p$, car dans ce cas, il semble bien qu'il s'agisse uniquement d'un phénomène de diffusion interne. Cependant, il s'avère que l'utilisation de cette dernière valeur de $K_p a_p$ accentue encore la divergence des résultats théoriques et expérimentaux relatifs aux courbes de perçage. En effet, la pente d'une courbe d'élution est d'autant plus raide que la valeur de $K_p a_p$ est plus élevée. L'impossibilité de retrouver la forme même des courbes d'élution indique donc bien que la diffusion interne ne peut être le seul phénomène déterminant la vitesse globale de sorption.

En résumé, bien que les cinétiques d'adsorption en solution sur les tamis moléculaires puissent être représentées de façon satisfaisante par une loi cinétique de diffusion interne, il apparaît que la prévision par le calcul d'une courbe d'élution n'est pas possible à partir du seul processus de transfert par diffusion interne dans le grain d'adsorbant.

2. Diffusion externe

Les résultats cinétiques expérimentaux indiquent que la vitesse globale de sorption dépend des concentrations en solution. Nous allons donc envisager la possi-

* La courbe d'élution expérimentale obtenue dans les conditions précisées ci-dessus a été choisie comme exemple pour l'illustration de l'interprétation des résultats (figures 30, 32, 33, 35, 36 et 41).

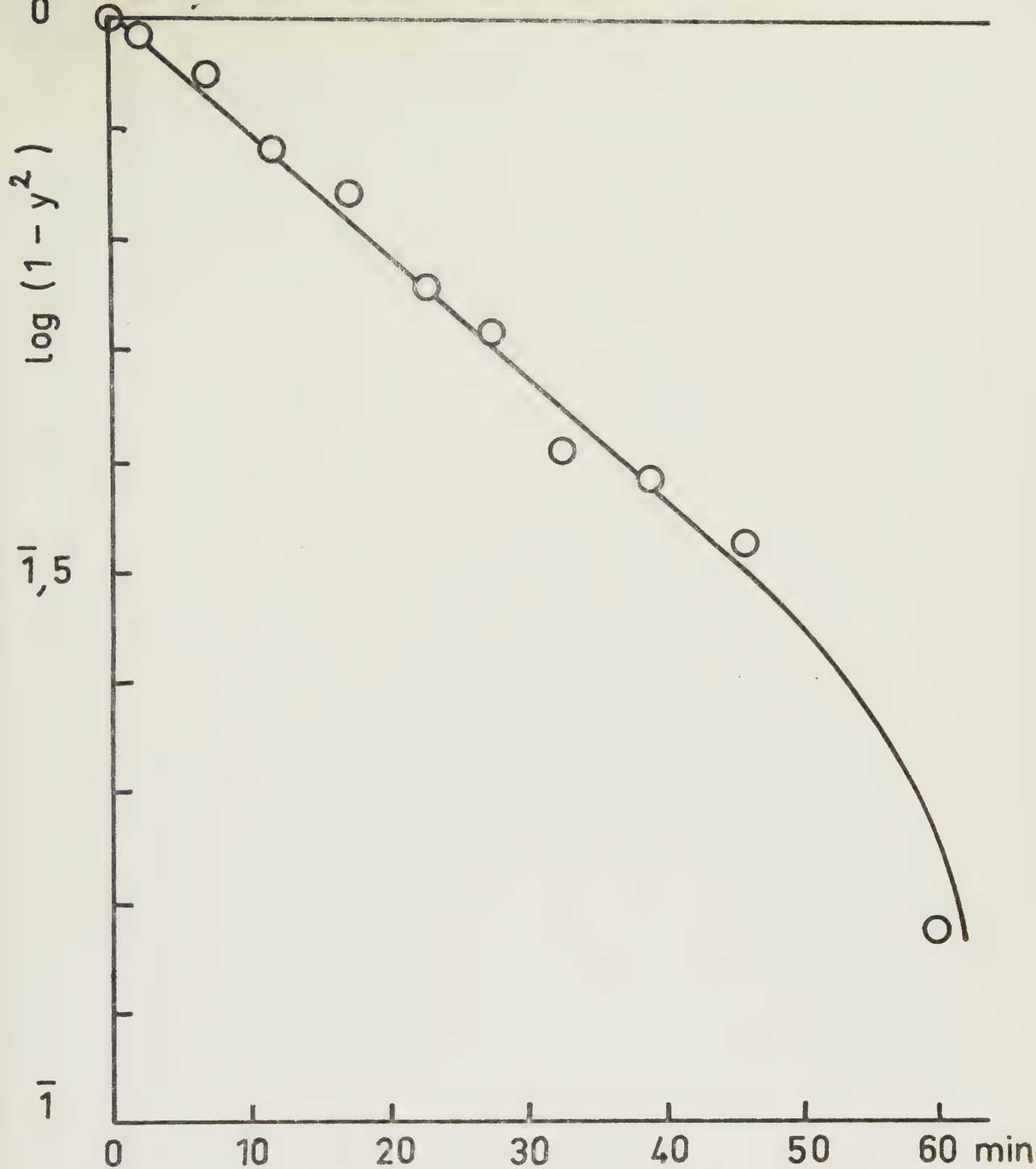


Fig. 29 – Essai de représentation des résultats cinétiques d'adsorption de n-hexane en solution dans le benzène par la relation

$$\frac{dy}{dt} = K_p a_p \frac{y^2 - y^2}{2y}$$

(titre massique initial en hexane : 10^{-2})

x %
100

75

50

25

0

0,5

1

1,5

2 Z

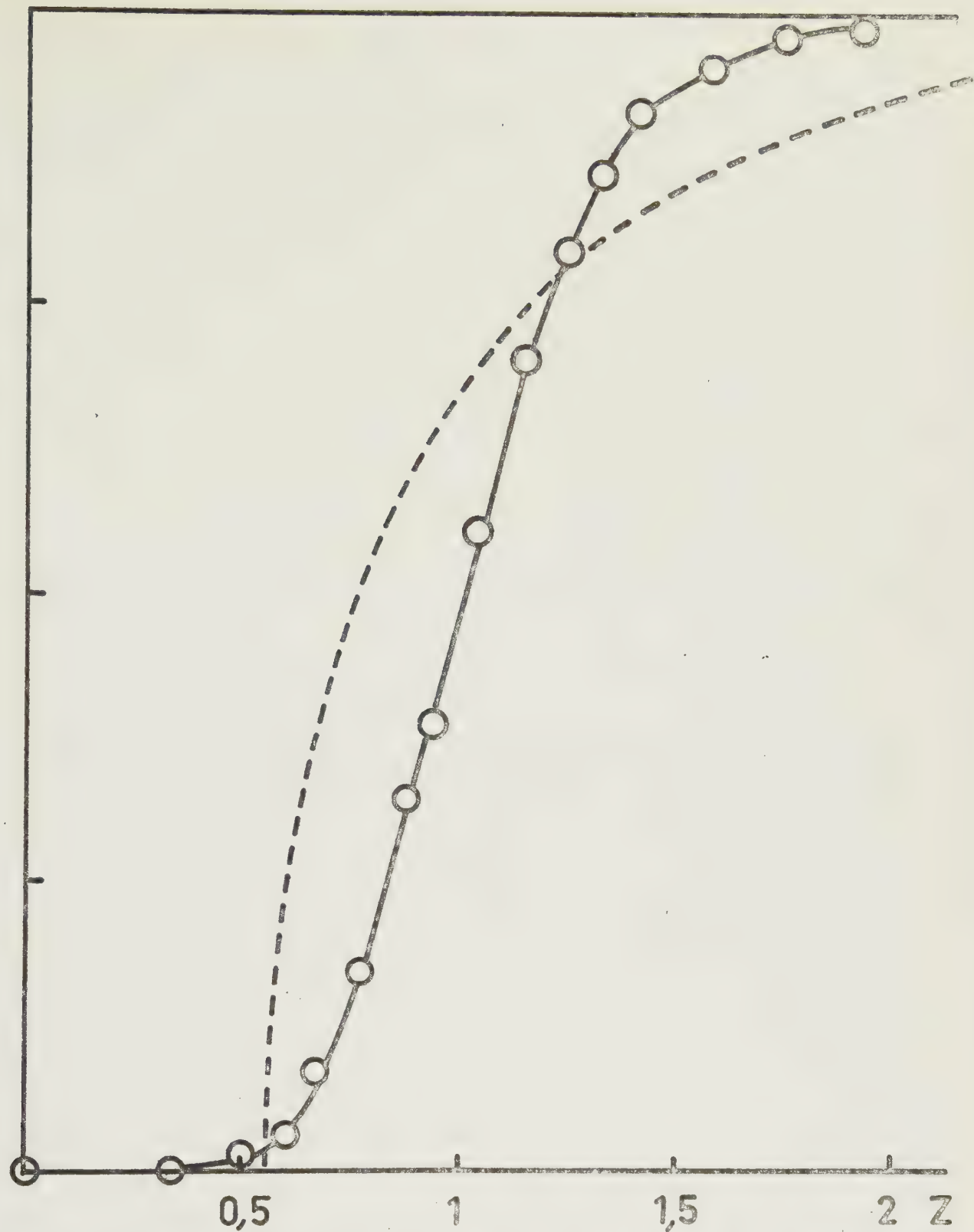


Fig. 30 Essai d'interprétation de la courbe d'élution
par le mécanisme de diffusion interne

—○— expérience

--- calcul

bilité de l'interprétation de l'adsorption sur les tamis moléculaires par le seul phénomène de diffusion externe. Comme lors de l'étude précédente, nous allons essayer dans une première étape de voir si les résultats cinétiques expérimentaux obtenus en vase clos peuvent être représentés par une loi de diffusion externe. D'une part, la relation (17) exprime la quantité de soluté qui diffuse à travers le film fluide entourant une particule. D'autre part, en considérant dans nos expériences que l'unité de masse de tamis moléculaire est au contact d'un volume S de solution, le bilan de matière relatif au transfert de soluté de la solution à l'adsorbant s'écrit :

$$S \, dC = - \, d q$$

$$\text{ou} \quad S C_0 \, d x = - \, d q \quad (27)$$

En combinant les équations (17) et (27), nous obtenons, après intégration, l'expression :

$$\text{Log } x = - \frac{K_f \, a_p}{S} \, t \quad (28)$$

Cette dernière indique que, lors d'une adsorption dont la cinétique est régie par la diffusion externe, le logarithme de la concentration en soluté est une fonction linéaire du temps. La figure (31) montre la représentation de l'expression (28) dans le cas de l'adsorption par les tamis moléculaires d'une solution de titre massique initial en hexane de 1%. L'examen de cette figure permet de constater que la cinétique expérimentale d'adsorption n'est probablement pas contrôlée par la diffusion externe seule, puisque nous n'obtenons pas une transformée linéaire.

Malgré cet échec, nous allons cependant encore contrôler que le seul transfert par diffusion externe ne peut rendre compte de l'allure des courbes de perçage, en évaluant le coefficient K_f à partir de relations générales de transfert de matière.

Tout d'abord, nous évaluons le coefficient K_f par le calcul grâce aux corrélations de CHU et collaborateurs (45) :

$$1 < Re_{d_p} < 30 \quad j_D = 5,7 (Re_{d_p})^{-0,78} \quad (29)$$

$$30 < Re_{d_p} < 5000 \quad j_D = 1,77 (Re_{d_p})^{-0,44} \quad (30)$$

ou de THOENES et KRAMERS (46)

$$\text{Sh} = 1,25 \text{ Re}^{\frac{1}{2}} \text{ Sc}^{\frac{1}{3}} + 0,054 \text{ Re}^{0,8} \text{ Sc}^{0,4} + 0,8 \text{ Re}^{0,2} \quad (31)$$

La valeur de K_f permet de calculer le nombre d'unités de transfert N_f par la formule $N_f = \frac{K_f a_p v \xi}{F}$ et de prévoir par la relation (18) l'allure de la courbe d'élu-tion.

Dans les conditions expérimentales indiquées précédemment (page 54), la valeur de K_f a été trouvée égale à $3 \cdot 10^{-3}$ cm. sec⁻¹ ; N_f est alors égal à 43. La courbe de perçage calculée à partir de ces données est différente de la courbe expérimentale (figure 32).

Nous constatons donc que la diffusion externe ne peut être à elle seule le processus déterminant la cinétique globale de sorption, puisque les essais de repré-sentation des mesures cinétiques et des courbes d'élu-tion, font apparaître de nettes divergences.

3. Influence simultanée des diffusions interne et externe

La forme des courbes expérimentales d'élu-tion suggère une influence combinée des phénomènes de diffusions interne et externe.

A l'aide des valeurs de $K_p a_p$ et de $K_f a_p$ déterminées comme précédemment, nous avons calculé les courbes d'élu-tion suivant la méthode indiquée par VERMEULEN (35) dans le cas où les deux phénomènes de diffusion, qui interviennent simultanément, sont du même ordre de grandeur. Les courbes de perçage ainsi obtenues ne sont cependant pas en bon accord avec les fronts expérimentaux. La figure (33) illustre un exemple de divergence des résultats théoriques et expérimentaux.

Nous avons cependant essayé de retrouver les courbes expérimentales en ajustant par des essais successifs les valeurs de N_p et N_f . Nous avons remarqué que la combi-naison des deux effets de diffusion quand $N_p = N_f$ permet en général d'approcher les résultats expérimentaux. Il faut noter que les valeurs pratiques $N_f = N_p$ qui per-mettent de reproduire les résultats expérimentaux sont très différentes des valeurs théoriques et le plus souvent inférieures à ces dernières. Ces différences pourraient être expliquées par un défaut d'efficacité de la colonne d'adsorption.

En résumé, l'influence simultanée des diffusions interne et externe permet de

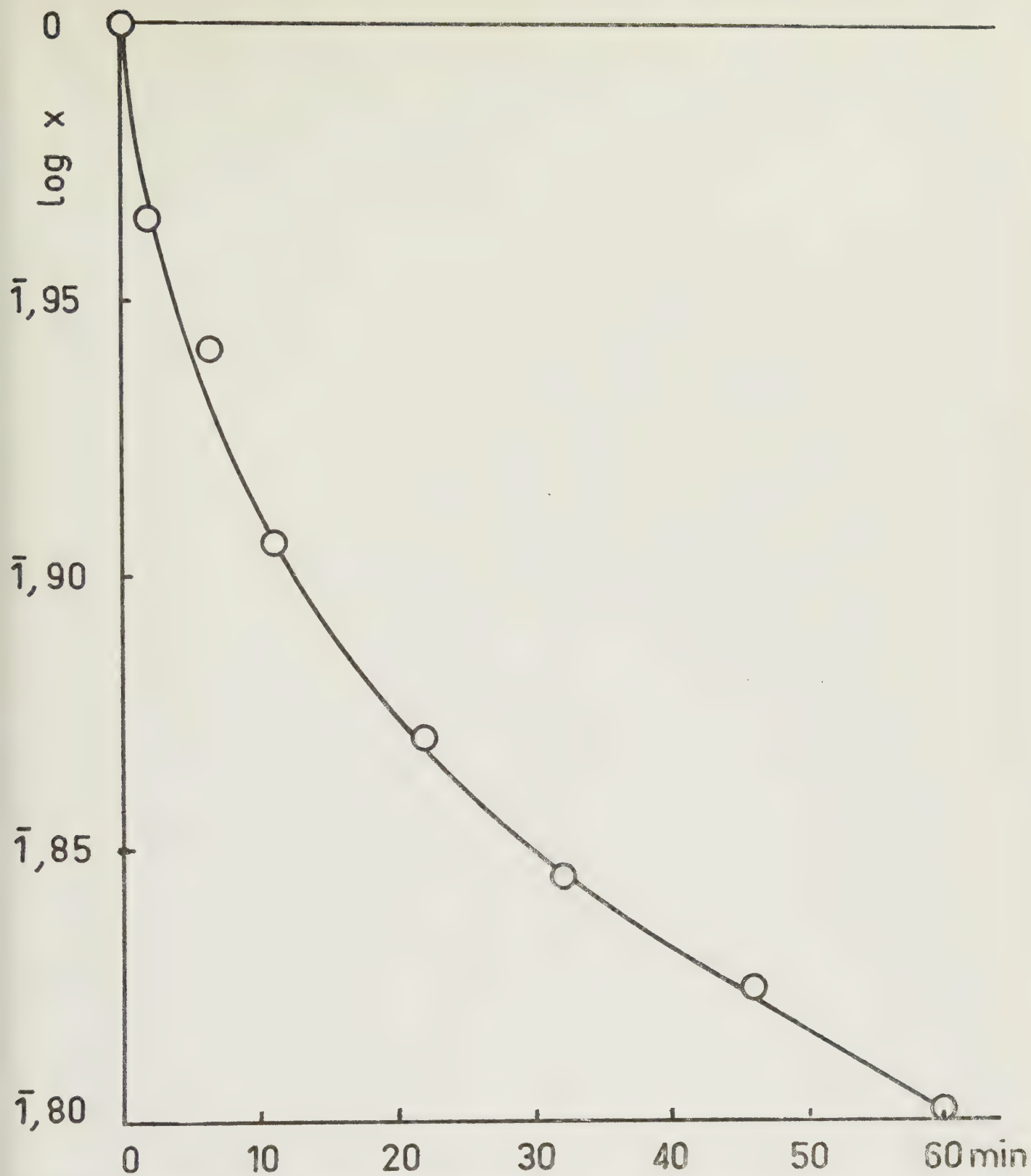


Fig.31. Essai de représentation de l'adsorption de n-hexane en solution dans CCl_4 par la relation

$$\text{Log } x = -\frac{K_{fap}}{S} t$$

(titre massique en hexane: 10^{-2})

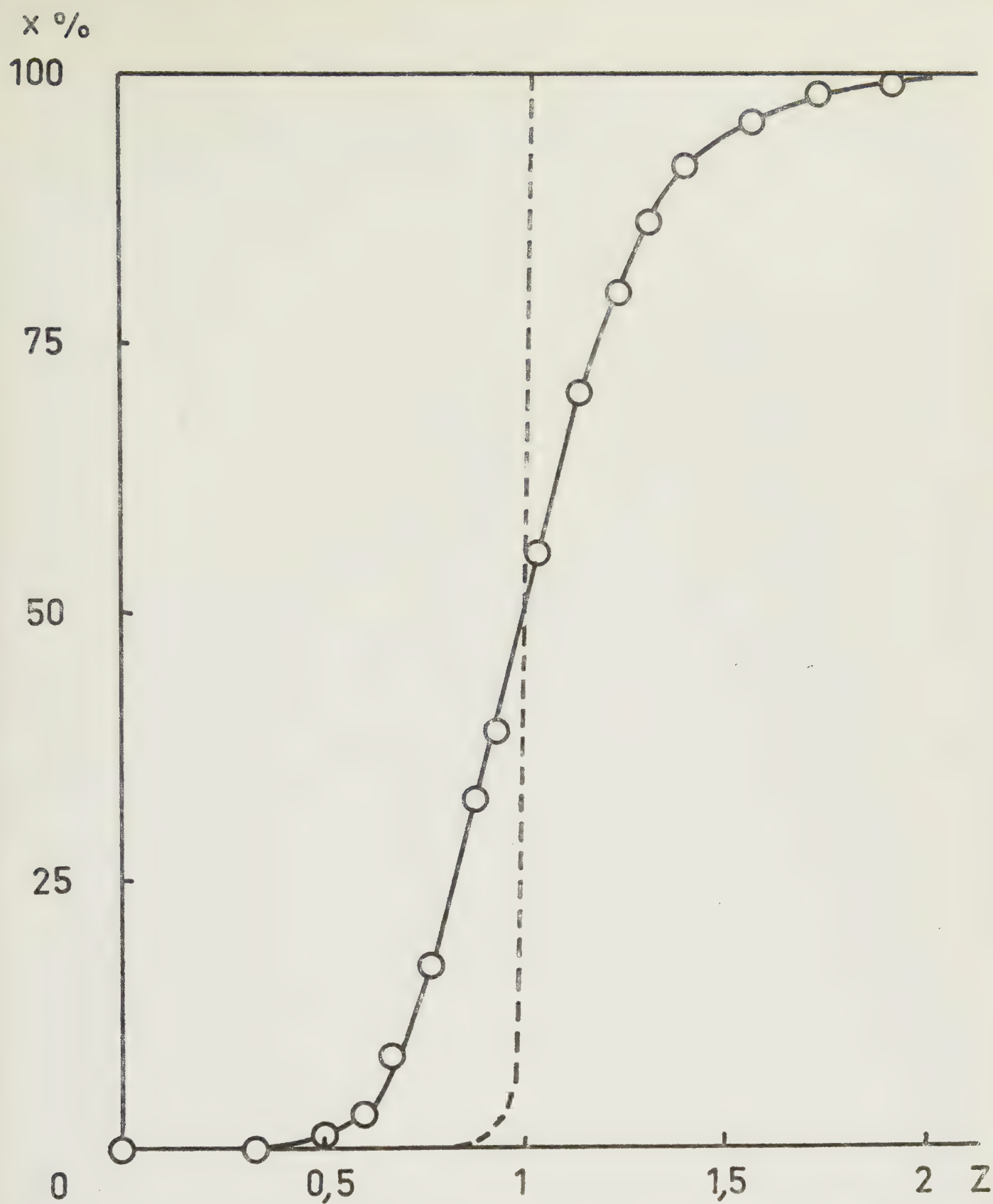


Fig.32 Essai d'interprétation de la courbe d'élution
par le mécanisme de diffusion externe

—○— expérience — — — calcul

$x \%$

100

75

50

25

0

0,5

1

1,5

2

Z

Fig. 33 Essai d'interprétation de la courbe d'élution par influence simultanée des diffusions interne et externe



expérience



— — — calcul

retrouver empiriquement l'allure des courbes d'élution mais le calcul a priori de ces courbes à l'aide des grandeurs cinétiques que nous avons déterminées expérimentalement, n'est pas satisfaisant.

4. Diffusion dans les pores

Nous avons vu que l'adsorption d'un carbure d'hydrogène sur un tamis moléculaire préalablement immergé dans un solvant pur était légèrement retardée par rapport à l'adsorption du carbure d'hydrogène identique sur le même tamis moléculaire mis directement au contact de la solution adsorbable, bien que l'allure cinétique des adsorptions soit rigoureusement identique (chapitre IV)

Dans le cas d'un tamis moléculaire initialement plongé dans un solvant pur, il est probable que les macropores de l'adsorbant se remplissent de solvant et que les molécules de carbure d'hydrogène soient ensuite obligées de diffuser dans cette phase liquide avant de s'adsorber. Par contre, quand le tamis moléculaire est introduit directement dans la solution adsorbable, les macropores sont immédiatement remplis simultanément de soluté et de solvant, ce qui permet une adsorption immédiate du soluté.

Nous allons donc envisager l'hypothèse où le transfert du soluté dans la solution qui remplit les pores de l'adsorbant déterminerait la cinétique d'adsorption.

Les courbes théoriques d'élution peuvent être alors calculées par la relation (23), dans laquelle il est nécessaire de déterminer au préalable la valeur de la diffusivité dans les pores D_{pore} .

Nous allons tout d'abord rechercher si les courbes cinétiques obtenues en vase clos peuvent être représentées par une loi cinétique de diffusion dans les pores.

Nous avons vu que la vitesse d'adsorption d'un soluté diffusant dans les pores d'une particule sphérique est donnée par la seconde loi de FICK. En supposant que la quantité de soluté contenue dans les pores est négligeable devant celle contenue dans le solide, l'équation (6) s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) = \frac{D_{\text{pore}} (1 - \xi)}{D \varepsilon r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right) \right] \quad (32)$$

En considérant que le soluté sature progressivement chacun des petits éléments concentriques constitués par les écorces sphériques du grain d'adsorbant avant de

pénétrer jusqu'au coeur de celui-ci et que l'adsorption s'effectue à concentration constante, l'intégration de l'équation précédente donne la relation* :

$$\frac{3}{2} \left[1 - (1 - y)^{\frac{2}{3}} \right] - y = \frac{3 D_{\text{pore}} (1 - \xi) x}{D \xi r^2} t \quad (33)$$

La figure (34) montre que cette équation représente convenablement les résultats expérimentaux presque jusqu'à la saturation dans le cas d'une cinétique d'adsorption d'hexane à concentration sensiblement constante, ($0,7 < x < 1$). Nous en déduisons la valeur du coefficient de diffusion dans les pores : $D_{\text{pore}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

L'ordre de grandeur de cette valeur de D_{pore} peut par ailleurs être estimé par la relation de WHEELER (57) valable pour les liquides :

$$D_{\text{pore}} = \frac{D_f \chi}{2}$$

où χ est la porosité interne des particules (dans le cas d'un tamis moléculaire, il s'agit ici de la macroporosité) et D_f est la diffusivité de la solution. Cette dernière grandeur est calculée par la formule de WILKE et CHANG (58). Pour une solution de benzène dont le titre massique en hexane est de 10%, la diffusivité de la solution est $D_f = 1,64 \cdot 10^{-5}$, d'où $D_{\text{pore}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale.

Les courbes d'élution calculées à partir de ces valeurs par la relation (23) ne représentent pas de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. La figure (35) en donne un exemple.

Il faut cependant mettre en évidence le fait que nous avons reproduit très exactement les courbes expérimentales par la relation (23) en recherchant par tâtonnements les valeurs satisfaisantes des nombres d'unités de transfert N_{pore} (figure 36). Dans ce cas, il semble que l'hypothèse envisagée conduise à l'accord le plus satisfaisant obtenu jusqu'ici entre les courbes expérimentales et les fronts théoriques. A ce sujet, les récents travaux de NUTTER et BURNET (39) relatifs au séchage d'air à travers des lits fixes de tamis moléculaires, relatent une constatation identique, puisque les auteurs recommandent le modèle de diffusion dans les pores pour prévoir les courbes d'élution, sans toutefois présenter d'argument cinétique en sa faveur.

En résumé, l'utilisation des valeurs de D_{pore} estimées expérimentalement ou

* : Cette relation est analogue à celle utilisée lors des études cinétiques d'oxydation des métaux (56)

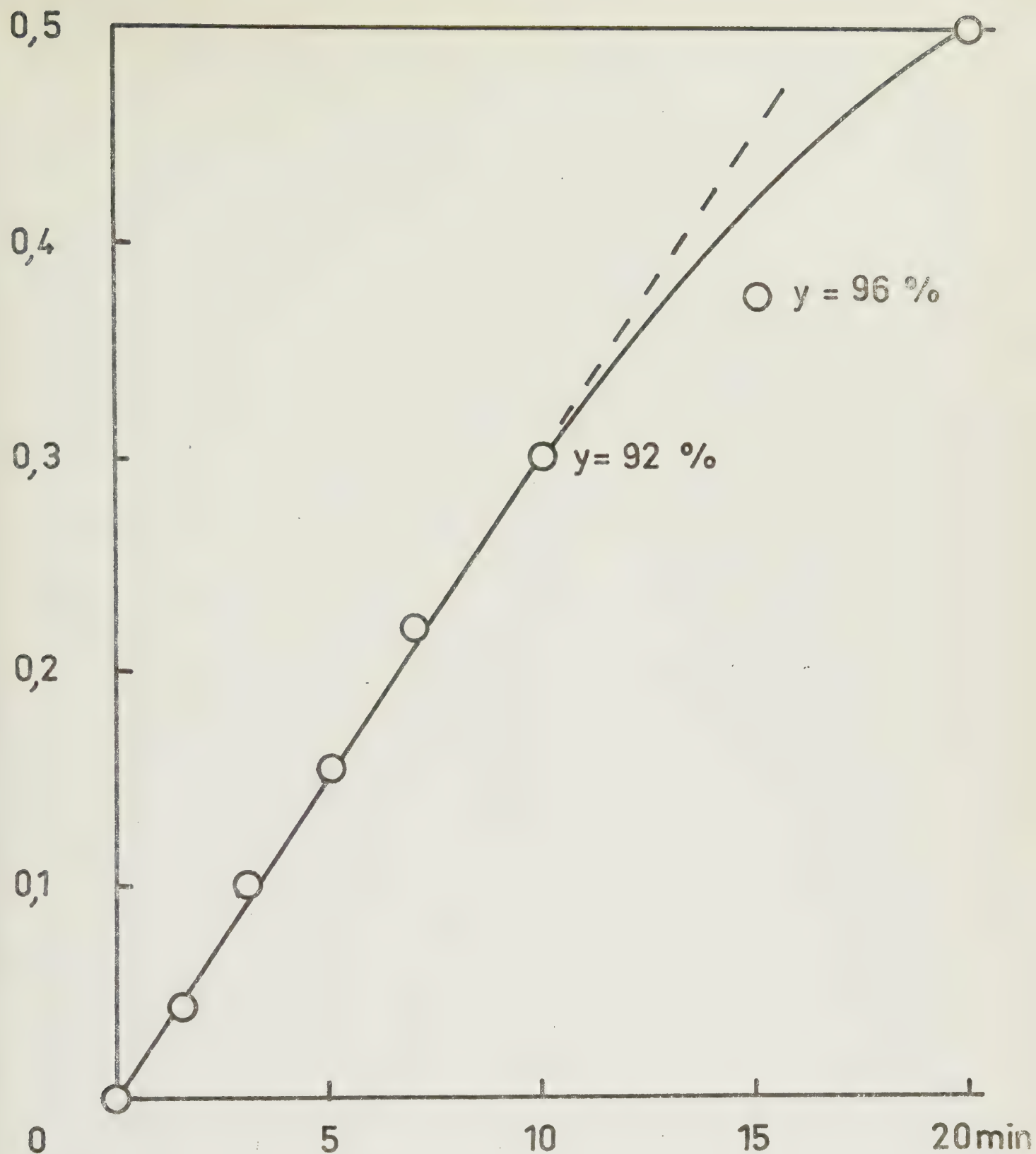


Fig.34.Essai de représentation de l'adsorption
de n-hexane en solution dans le benzène par la
relation cinétique de diffusion dans les pores
($0,7 < x < 1$)

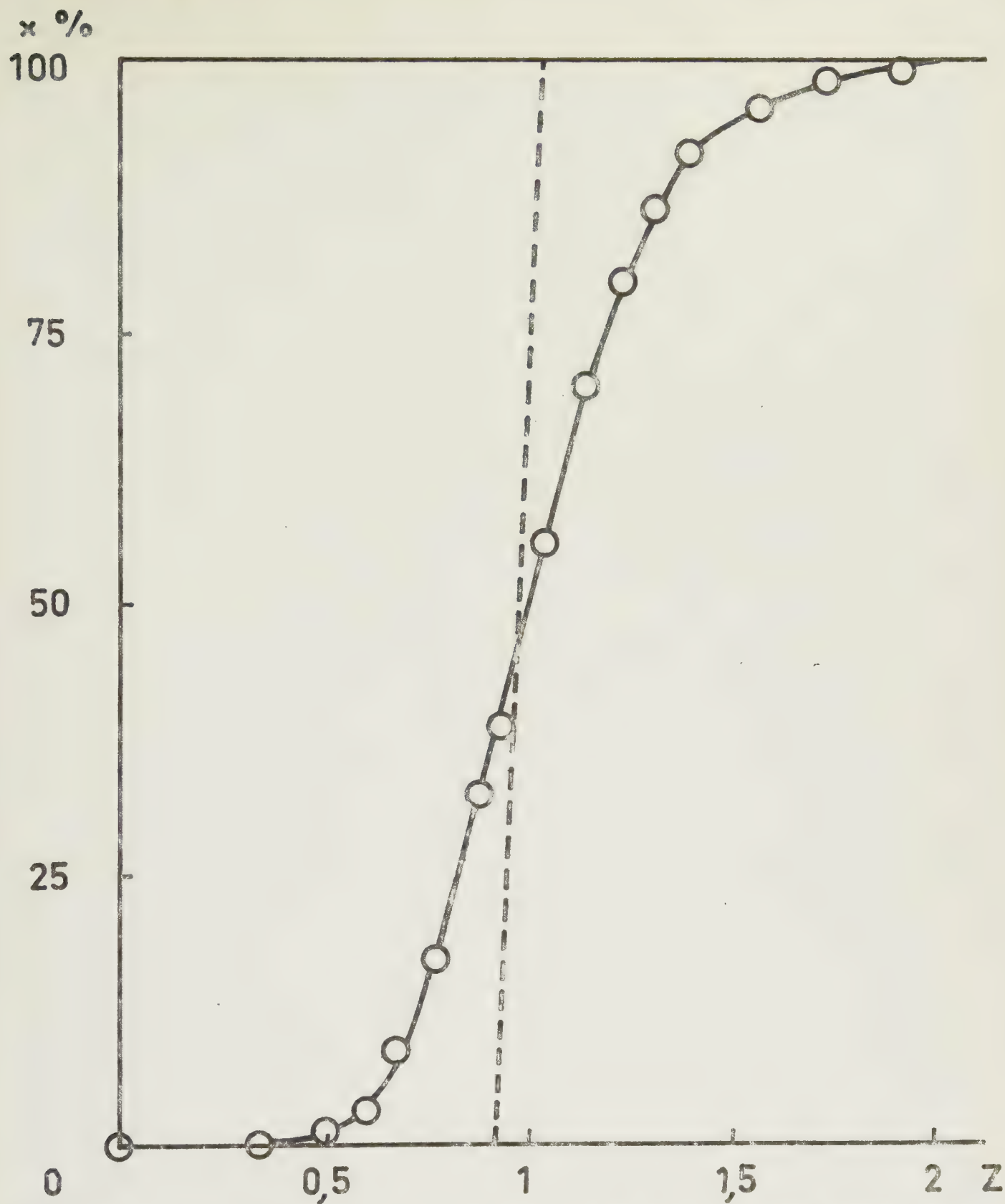


Fig. 35 Essai d'interprétation de la courbe d'élution par le mécanisme de diffusion dans les pores

—○— expérience - - - calcul ($N_{\text{pore}} = 14,5$)

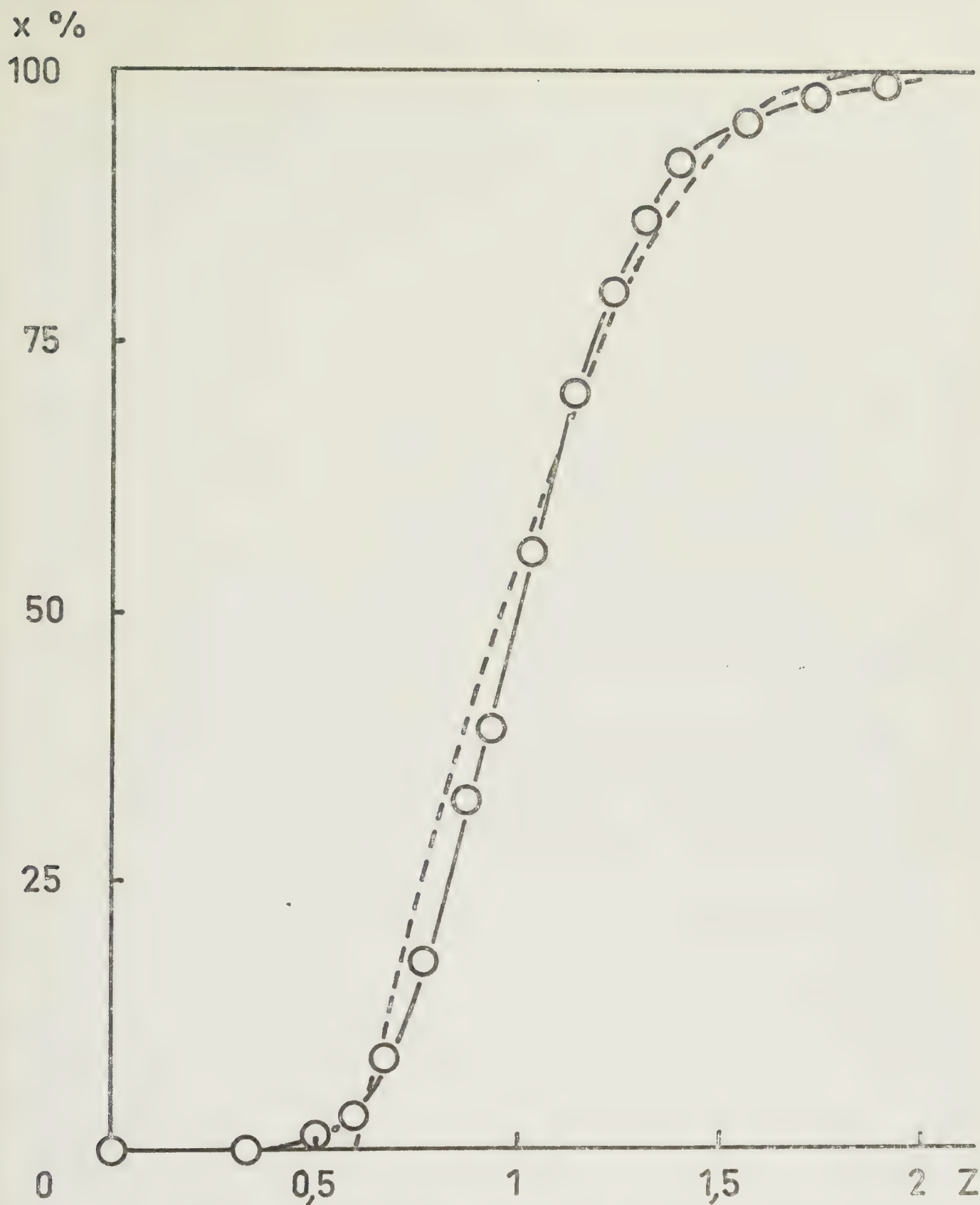


Fig. 36 Essai d'interprétation de la courbe d'élution par le mécanisme de diffusion dans les pores

—○— expérience

— — — calcul ($N_{\text{pore}} = 3$)

a priori par la relation de WHEELER pour le calcul des courbes d'élution conduit à des fronts d'adsorption nettement plus raides que les courbes de perçage expérimentales. Cependant, il est possible de retrouver exactement l'allure des courbes expérimentales en attribuant à N_{pore} des valeurs plus faibles, ce qui pourrait peut-être traduire, par rapport aux prévisions théoriques, un manque d'efficacité de la colonne.

5. Conclusion

En conclusion, nous constatons que les courbes de perçage obtenues lors d'une adsorption dynamique sur une colonne de tamis moléculaire ne peuvent être prévues a priori de façon satisfaisante. En effet, les divers mécanismes habituels de diffusion envisagés permettent de déterminer des données dont l'utilisation pour le calcul des courbes d'élution conduit à des performances de séparation nettement plus élevées que ne l'indiquent les résultats expérimentaux.

6. Causes probables de la diminution d'efficacité de la colonne.

Nous avons envisagé les différentes causes possibles de ce défaut d'efficacité de la colonne.

a) Alors qu'en général pour les colonnes de distillation et d'absorption à garnissage, il est admis que le diamètre de la colonne est au moins égal à 10 fois le diamètre du garnissage (59), la littérature indique pour les colonnes d'adsorption utilisant des tamis moléculaires que le rapport minimum entre le diamètre de la colonne et le diamètre des granulés doit être de 20 (38).

Nous avons effectué nos essais en lits épais sur des colonnes de 12,5 et de 25 mm de diamètre.

Il est probable que, dans le cas d'une colonne de 12,5 mm de diamètre, l'écoulement de la solution peut être préférentiel au voisinage des parois ce qui diminue l'efficacité. Cependant, dans la colonne de 25 mm de diamètre, on peut considérer que cet écoulement préférentiel est peu sensible, bien que le rapport du diamètre de la colonne à celui des granulés soit inférieur à 20. L'utilisation d'une colonne d'un diamètre supérieur, par exemple 50 mm, aurait été souhaitable ; cette solution qui aurait nécessité des quantités relativement importantes de solvant n'a pu être mise en oeuvre pour des raisons économiques. Nous verrons d'ailleurs ultérieurement dans des essais en couches minces que les valeurs des hauteurs d'unité de transfert,

déterminées dans une colonne de 46 mm de diamètre, n'indiquent pas un accroissement net d'efficacité que l'élimination d'un écoulement préférentiel pourrait laisser supposer par rapport aux colonnes de diamètres inférieurs.

b) Le départ des bulles d'air, qui se produit en même temps que l'adsorption, provoque des remous très visibles dans la colonne. On peut penser que le brassage de la solution ainsi obtenu empêche l'établissement d'un front raide de concentration dans la colonne. Nous avons essayé de voir l'influence de ce dégagement de bulles sur la forme des courbes d'élution.

Nous avons tout d'abord inversé le sens d'écoulement de la solution dans la colonne qui était préalablement remplie de solvant pur. Lors de l'adsorption, les bulles d'air qui montent dans la colonne se déplacent vers la région où les concentrations de la solution sont fortes, ce qui évite de déformer le front d'adsorption.

En fait, l'expérience n'a montré aucun changement de la courbe de perçage. Par ailleurs, nous avons supprimé le dégagement des bulles en noyant sous vide le tamis moléculaire par le solvant pur, mais la courbe d'élution n'a pas été améliorée par ce mode opératoire.

c) L'adsorption sur les tamis moléculaires est un phénomène exothermique ; aussi le dégagement de chaleur lors de l'adsorption pourrait provoquer de la convection thermique dans la solution. Dans nos essais, l'élévation moyenne locale de température dans la colonne est de 10°C environ lors de l'adsorption à partir de la solution à 10% en titre massique ; toutefois, dans le cas de solution à 1%, l'élévation moyenne de température est très faible et le défaut d'efficacité est toujours constaté.

d) Des variations de la masse volumique de la solution entre divers points de la colonne pourraient également entraîner un brassage de la solution. Lors d'une adsorption complète et quand le titre massique en hexane dans le tétrachlorure de carbone passe de 10% à 0%, la variation de masse volumique est environ de 15% ; toutefois quand le titre massique passe de 1% à 0%, la variation n'est plus que de 1,5%. De plus, dans le cas des solutions hexane-benzène, les variations de masse volumique sont encore plus faibles. Ceci ne permet donc pas d'expliquer le défaut d'efficacité.

e) Nous étudierons en annexe l'influence de la turbulence qui se produit normalement lorsqu'un liquide s'écoule à travers un garnissage et nous constaterons

que la dispersion longitudinale dans une colonne conduit à des profils de concentration limites.

II - ESSAIS D'INTERPRETATION DES COURBES D'ELUTION PAR LA CINETIQUE DU PROCESSUS d'ADSORPTION

Cette méthode empirique est utilisée pour prévoir les courbes d'élution quand le mécanisme de l'adsorption n'est pas connu.

1. Détermination du coefficient global de transfert en vase clos

Nous avons vu que la relation (10) exprime la vitesse d'adsorption d'un soluté dans le cas où le transfert est contrôlé par la cinétique du processus d'adsorption. En combinant l'équation générale de bilan de matière et la relation (10) et en posant $A = \frac{q_0}{SC_0}$, nous obtenons après intégration une expression de la forme :

$$\frac{1}{A-1} \text{Log} \frac{1-y}{1-Ay} = k_{\text{cin}} C_0 t \quad (34)$$

qui est représentée par une droite, dont la pente permet de déterminer le coefficient global de transfert K cinétique. Nous avons exploité les résultats cinétiques expérimentaux de cette façon. La figure (37) montre un exemple de représentation satisfaisante de la cinétique d'adsorption par l'expression (34). Le tableau (VII) présente différentes valeurs du coefficient global de transfert K cinétique en fonction de la concentration de la solution.

TABLEAU (VII) : VALEURS DE K_{cinétique} en FONCTION de C₀

Soluté	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₇ H ₁₆
Solvant	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄
Titre %	1	5	10	20	30	1	10	1	10
K _{cin} cm ³ g ⁻¹ . s ⁻¹ .	7.10 ⁻²	7,5.10 ⁻²	6,5.10 ⁻²	5.10 ⁻²	3,6.10 ⁻²	5,66.10 ⁻²	5,45.10 ⁻²	5,6.10 ⁻²	5,5.10 ⁻²

L'examen de ce tableau indique que, dans le domaine des titres massiques allant

de 1 à 10%, le coefficient global de transfert K_{cin} est sensiblement constant. Puisque l'expression de la hauteur d'unité de transfert H_R est de la forme :

$$H_R = \frac{u}{K_{cin} \epsilon_b q_o^*} \quad (35)$$

nous pouvons prévoir pour une colonne donnée que, dans le domaine de concentrations précédent, le nombre d'unités de transfert N_R sera indépendant de la concentration. L'emploi des valeurs de K_{cin} ainsi déterminées pour le calcul des courbes théoriques d'élution par la formule (25) n'est pas satisfaisant. En effet, la détermination de K_{cin} en vase clos conduit à une valeur qui a peu de signification puisqu'il est difficile de lui associer un nombre de REYNOLDS bien défini, alors que, comme nous allons le voir, le coefficient global de transfert K_{cin} dépend justement de Re .

2. Détermination du coefficient global de transfert en couches minces.

A. Par la relation cinétique du processus d'adsorption

Nous avons effectué, suivant la technique générale d'adsorption frontale précédemment décrite, des essais d'adsorption sur des couches minces de tamis moléculaires LINDE type 5 A. Nous avons essayé de reproduire les conditions hydrodynamiques habituelles d'écoulement de la solution dans un lit épais en garnissant la partie de la colonne située immédiatement en amont de la couche mince d'une certaine hauteur de tamis moléculaire LINDE type 4 A de même forme et de mêmes dimensions que celles de l'adsorbant. Nous avons adopté ici une hauteur de 4 à 5 diamètres, puisqu'on admet en général, qu'après un tel parcours, la répartition régulière du flux liquide est assurée (59).

La hauteur de la couche mince d'adsorption est choisie en fonction des débits de solution et des diamètres des colonnes, de façon que les écarts de concentration en soluté entre l'entrée et la sortie de la couche adsorbante soient faibles. Nous considérons alors que la concentration en soluté à l'intérieur de chaque lit différentiel est approximativement constante ; l'intégration de la relation (10) conduit alors à l'expression :

$$-\text{Log} (1 - y) = k_{cin} C_o \times t \quad (36)$$

La détermination graphique de la pente de la droite qui représente l'équation (36) permet de calculer la valeur de $K_{cinétique}$.

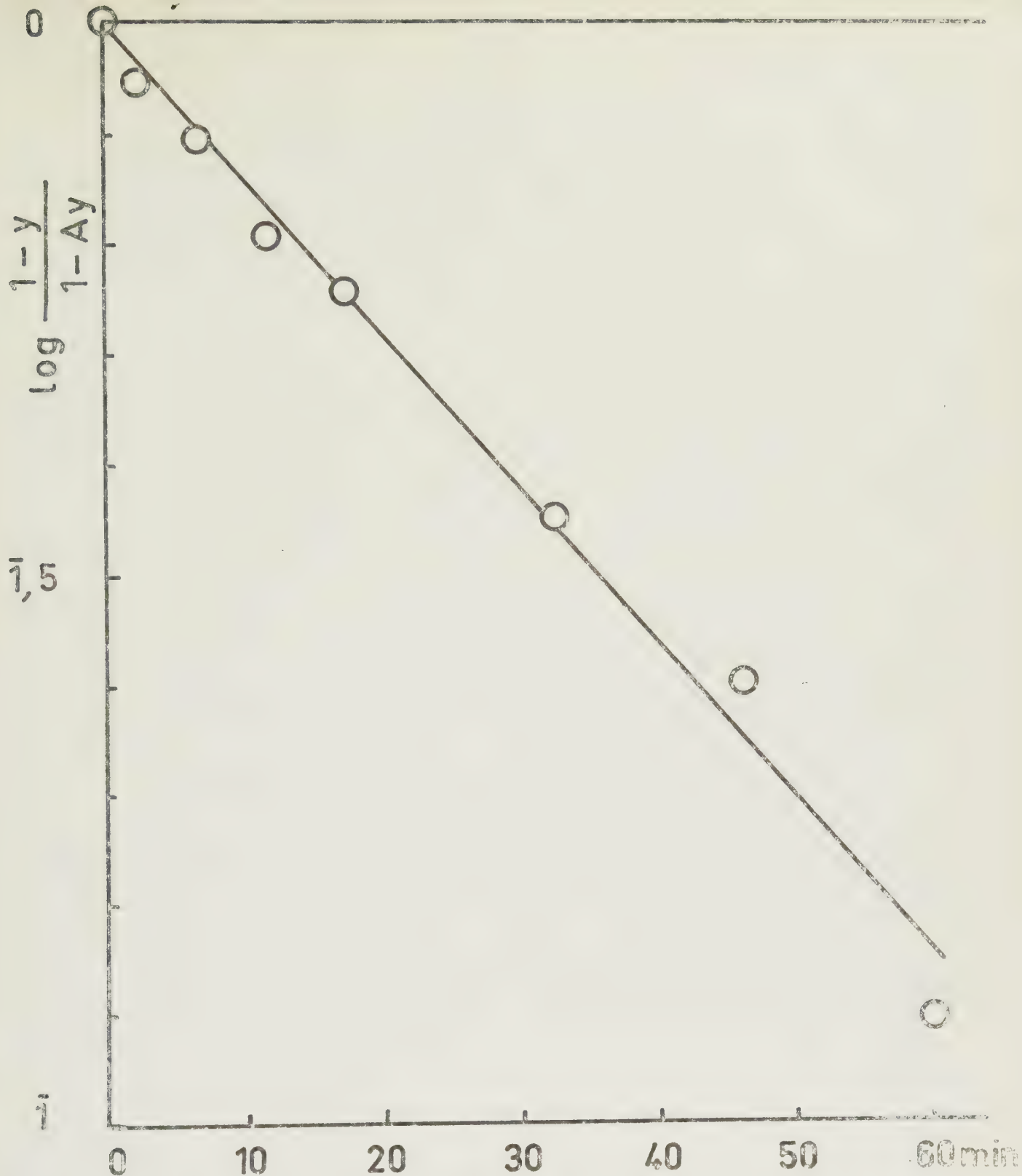


Fig.37.Essai de représentation de l'adsorption de n-hexane en solution par la relation

$$\frac{1}{A-1} \text{Log} \frac{1-y}{1-Ay} = K_{\text{cin}} C_0 t$$

(titre massique initial en hexane: 10^{-2})

La figure (38) présente les réseaux des fronts d'adsorption obtenus en couches minces sur trois colonnes de diamètres respectifs 12,5 - 25 et 46 mm dans la même gamme de débits. Nous remarquons pour un réseau donné que les courbes d'élution sont d'autant plus rapides que les débits sont plus faibles.

Nous allons utiliser ces courbes expérimentales pour en déduire les valeurs de y en fonction de t . A un instant donné, t , l'aire comprise entre la courbe de perçage, l'horizontale d'ordonnée 100 et la verticale d'abscisse t , représente à un facteur près la quantité de soluté q adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant. De la même façon, à la fin de l'essai, l'aire totale comprise entre la courbe de perçage et l'horizontale d'ordonnée 100 représente la quantité q_0^* correspondant à la saturation de l'adsorbant. La valeur de y à un instant donné t est représentée par le rapport des deux aires précédentes.

Le tableau (VIII) indique par exemple les valeurs de y en fonction de t déterminées à la suite d'intégration par pesée pour la courbe d'élution en couche mince ($h = 25$ mm) de la figure (38 B) relative à un débit de $8,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans une colonne de 25 mm de diamètre avec une solution de titre massique 10 % en hexane dans le benzène.

TABLEAU (VIII) : TAUX DE SATURATION EN FONCTION DU TEMPS

TEMPS	30 sec.	1	2	3	4	4	7 1/2	10	12 min.
y	15	25	43	55	65	72	86	93	96 %

Pour ce même essai, l'expression (36) est représentée de façon satisfaisante par la droite de la figure (39) ; la détermination graphique de la pente de cette droite conduit à la valeur $k_{\text{cinétique}} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le tableau (IX) rapporte les valeurs du coefficient global de transfert K_{cin} déterminé comme ci-dessus pour le réseau complet des courbes d'élution de la figure (38 B).

TABLEAU (IX) : COEFFICIENT GLOBAL K_{cin} EN FONCTION DU DEBIT

DEBIT	8,75	18,9	$23,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$K_{\text{cinétique}}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-2}$	$15,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

B - Par comparaison graphique avec le réseau théorique des courbes d'élution

D'après les résultats de VERMEULEN, la relation (25) permet de prévoir a priori les courbes d'élution, même pour des couches minces. Nous avons ainsi calculé le réseau des courbes d'élution en couches minces pour un nombre N_R d'unités de transfert variant de 0,05 à 2. Le tableau (X) donne les différentes valeurs numériques de $x = \frac{C}{C_0}$ en fonction de la variable sans dimension Z. La figure (40) reproduit le réseau C_0 des différentes courbes théoriques d'élution.

En comparant graphiquement ce réseau aux divers résultats expérimentaux obtenus en couche mince, nous pouvons faire coïncider chaque courbe expérimentale avec une courbe théorique correspondant à un nombre déterminé d'unités de transfert. Connaissant les caractéristiques de la couche mince, nous en déduisons $K_{\text{cinétique}}$ à l'aide de la relation :

$$N_R = \frac{K_{\text{cin}} q_o^* v \rho_b}{F}$$

Le tableau (XI) présente pour le réseau expérimental des courbes d'élution de la figure (38 B), les différentes valeurs ainsi déterminées du coefficient global de transfert $K_{\text{cinétique}}$ en fonction du débit de solution.

TABLEAU (XI) : VALEURS DE $K_{\text{cinétique}}$ EN FONCTION DU DEBIT

DEBIT	8,75	18,9	23,5 cm ³ . min ⁻¹
$K_{\text{cinétique}}$	6,5. 10 ⁻²	10,2. 10 ⁻²	15,3. 10 ⁻² cm ³ . g ⁻¹ . s ⁻¹

C - Examen des résultats

Les différentes valeurs du coefficient global de transfert $K_{\text{cinétique}}$ présentées dans les tableaux (VII), (IX), et (XI) montrent que l'ordre de grandeur de $K_{\text{cinétique}}$ est sensiblement le même pour les déterminations en vase clos et dynamique. Par ailleurs, pour un même débit, les valeurs dynamiques déterminées par la relation cinétique du processus d'adsorption et par les courbes d'élution sont en bon accord.

En résumé, bien que cette méthode ne permette pas de déceler la nature du mécanisme de l'adsorption sur les tamis moléculaires, il est cependant satisfaisant de

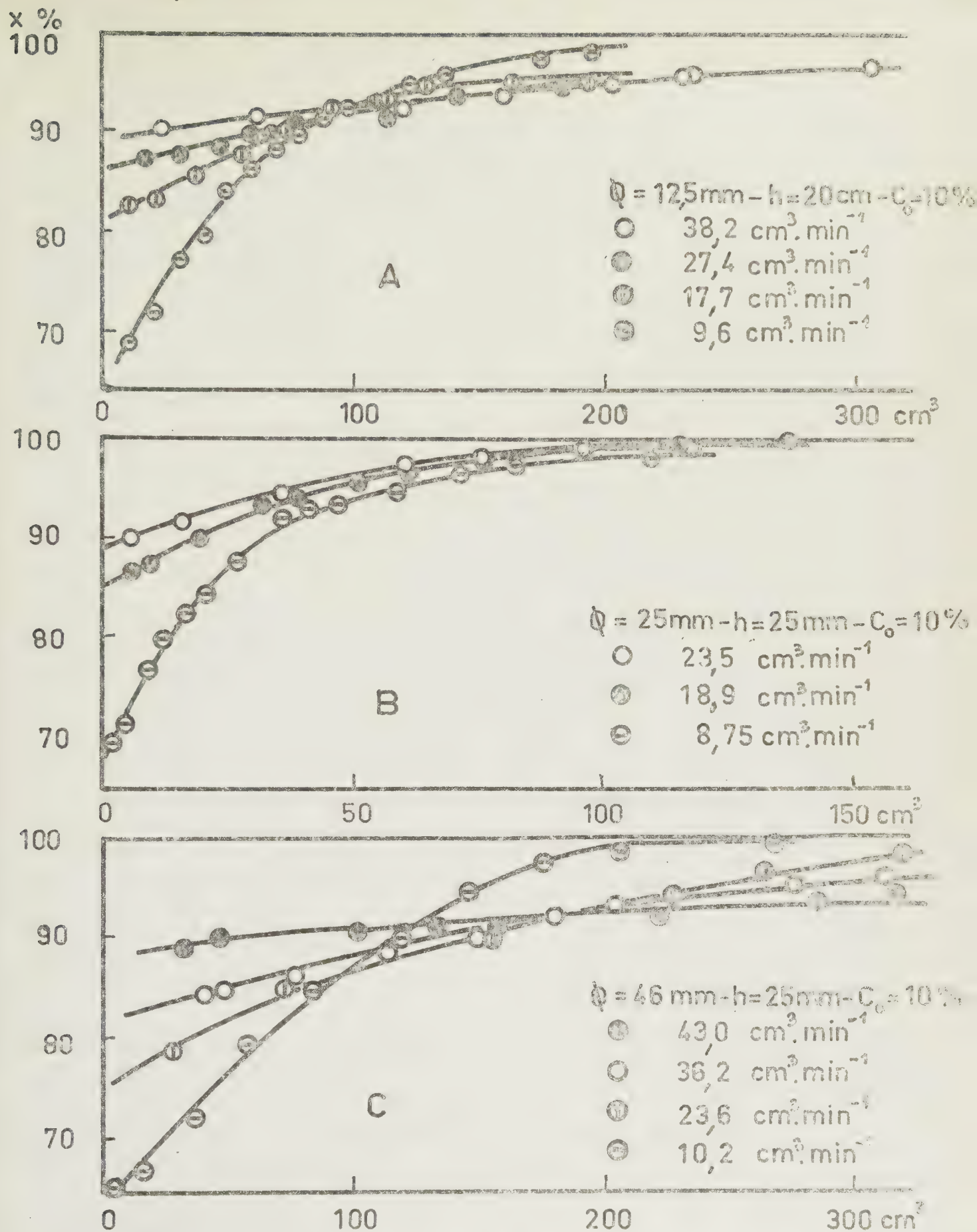


Fig.38 Fronts expérimentaux d'adsorption de n-hexane sur couches minces de tamis moléculaires

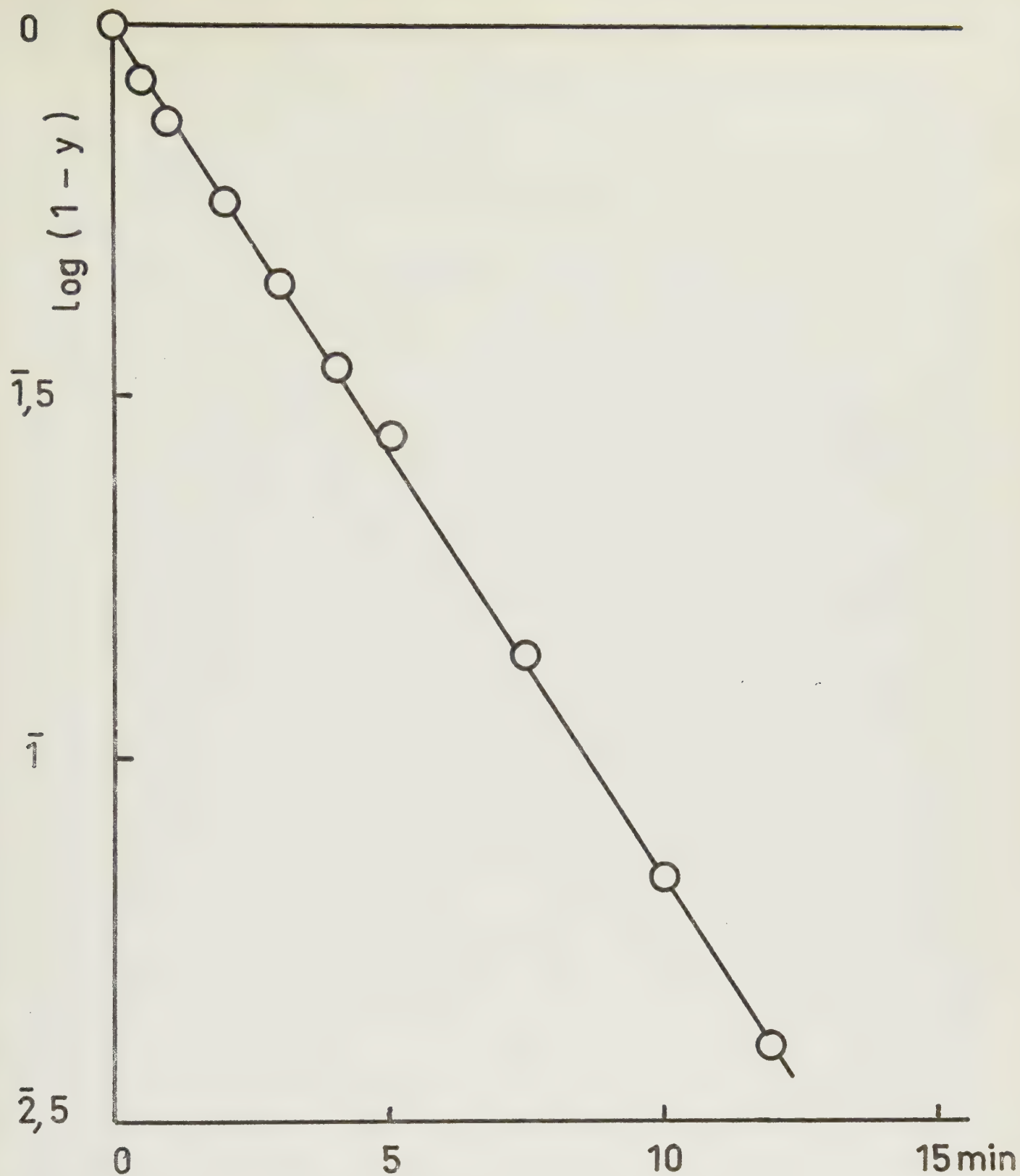


Fig.39. Essai de représentation de l'adsorption de n-hexane en solution sur couche mince par la relation

TABLEAU (X a) : VALEURS de x en FONCTION de Z pour DIFFERENTS N_R

Z	x	x	x	x	x	x	x	x
0,1								
0,2								68,77
0,3						75,77	72,60	69,62
0,4						76,31	73,19	70,46
0,5	95,3	90,90	86,94	83,31	79,96	76,85	73,96	71,29
0,6		90,98	87,11	83,59	80,36	77,38	74,64	72,10
0,7		91,06	87,28	83,85	80,74	77,90	75,29	72,90
0,8		91,14	87,45	84,12	81,13	78,41	75,94	73,68
0,9			87,54	84,39	81,51	78,92	76,57	74,45
1	95,3	91,30	87,77	84,65	81,88	79,41	77,19	75,20
2		92,07	89,29	87,07	85,30	83,89	82,77	82,80
3		92,77	90,64	89,16	88,17	87,55	87,21	87,10
4		93,41	91,84	90,95	90,54	90,46	90,62	90,96
5	95,4	94,00	92,90	92,47	92,48	92,76	93,21	93,76
6		94,54	93,83	93,74	94,04	94,53	95,12	95,73
7		95,03	94,64	94,82	95,30	95,89	96,51	97,09
8	95,5	95,48	95,35	95,72	96,30	96,92	97,52	98,03
9		95,89	95,98	96,47	97,09	97,70	98,24	98,67
10	96,2	96,27	96,51	97,09	97,73	98,28	98,75	99,10
$N_R =$	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4

TABLEAU (X b) : VALEURS de x en FONCTION de Z pour DIFFERENTS N_R

Z	x	x	x	x	x	x	x	x
0,1	61,84	56,36	51,41	46,92	42,86	38,92	25,02	16,05
0,2	63,05	57,83	53,16	48,92	45,06	41,33	27,93	18,93
0,3	64,18	59,31	54,91	50,94	47,32	43,78	31,05	22,19
0,4	65,35	60,75	56,65	52,93	49,55	46,25	34,36	25,83
0,5	66,44	62,18	58,34	54,91	51,81	48,75	37,81	29,85
0,6	67,56	63,57	60,02	56,88	54,05	51,25	41,39	34,19
0,7	68,68	64,93	61,72	58,85	56,30	53,76	45,08	38,83
0,8	69,73	66,33	63,33	60,79	58,47	56,21	48,82	43,68
0,9	70,77	67,65	64,97	62,65	60,64	58,65	52,57	48,63
1	71,78	68,90	66,53	64,51	62,77	61,05	56,27	53,62
2	80,77	80,19	80,06	80,19	80,64	82,57	85,23	89,53
3	87,41	88,10	89,04	90,09	91,08	92,07	96,33	98,44
4	91,93	93,07	94,25	95,32	96,18	96,97	99,14	99,80
5	94,95	96,09	97,08	97,84	98,42	98,87	99,82	99,98
6	96,88	97,84	98,52	99,01	99,35	99,58		
7	98,11	98,81	99,25	99,55	99,74	99,85		
8	98,83	99,37	99,65	99,81	99,90			
9	99,30	99,64						
10	99,57	99,82						
$N_R =$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	2

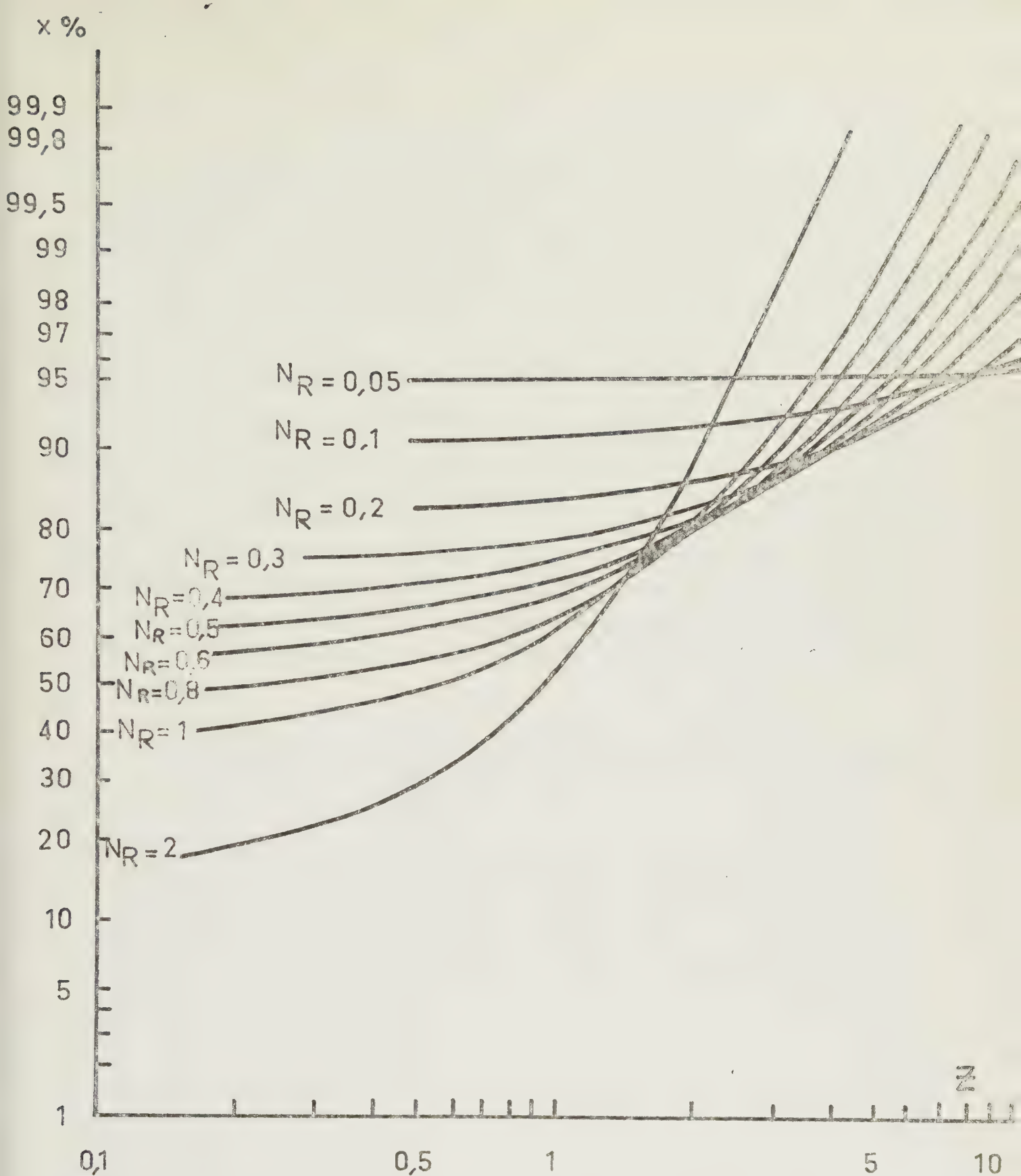


Fig. 40 – Réseau des courbes théoriques d'élution

$$x = \frac{1}{1 + e^{-N_R (Z-1)} [1 - e^{-N_R}]}$$

constater que seule jusqu'ici l'interprétation par la cinétique du processus d'adsorption permet à la fois une représentation satisfaisante de la cinétique globale d'adsorption et des courbes d'élution en couches minces.

Nous allons envisager l'application de ces résultats dans le cas des courbes d'élution en lits épais.

3. Prévision des résultats en lits épais

A priori, pour un débit donné, la connaissance de la valeur du coefficient global de transfert $K_{\text{cinétique}}$ devrait maintenant permettre de prévoir d'une part le nombre N_R d'unités de transfert d'un lit épais de caractéristiques connues et d'autre part l'allure de la courbe d'élution par la relation (26). Le tableau (XII) présente pour différents débits un exemple des valeurs du nombre N_R d'unités de transfert prévues à partir des valeurs de K_{cin} estimées en couches minces et les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'une colonne de 25 mm de diamètre, de 90 cm de hauteur, traversée par une solution de titre massique 10 % en hexane dans le benzène.

TABEAU (XII) : VALEURS DE N_R THEORIQUES ET EXPERIMENTALES EN FONCTION
DU DEBIT

DEBIT ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	9	14	20	34,5
N_R prévu	12,8	8,2	5,6	3,3
N_R réel	12	8	6	3,5

La figure (41) montre que la courbe expérimentale est en bon accord avec la courbe théorique calculée sur la base de l'hypothèse de la cinétique du processus d'adsorption.

III - CONCLUSION

L'étude des divers mécanismes habituels de diffusion a montré qu'il était difficile de faire le choix d'un modèle qui permette d'abord d'interpréter de façon satisfaisante la cinétique d'adsorption sur les tamis moléculaires et ensuite de prévoir les courbes d'élution. Les divers ordres de grandeur que nous avons déterminés à partir de ces différents mécanismes sont en désaccord avec les résultats expérimentaux ; cette divergence des résultats pourrait être attribuée à un défaut d'efficacité de la colonne, qui serait probablement dû à des phénomènes de dispersion dans le liquide qui traverse la colonne d'adsorption.

Par contre, bien que ne permettant pas d'indiquer l'étape déterminante du mécanisme d'adsorption, le modèle d'interprétation par la cinétique du processus d'adsorption permet une représentation satisfaisante de la cinétique globale d'adsorption et le calcul a priori des courbes d'élution sur des lits épais.

x %
100

75

50

25

0

0,5

1

1,5

2 Z

Fig. 41 Essai d'interprétation de la courbe d'élution
par le mécanisme global du processus d'adsorption



expérience

— — — calcul

CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis d'établir ou de corroborer un certain nombre de caractères particuliers de l'adsorption de molécules organiques aliphatiques en chaînes droites par les tamis moléculaires type 5 A.

Les quantités adsorbées à saturation ne peuvent être prévues par de simples considérations du volume poreux libre et du volume de l'adsorbant à l'état liquide ; des expériences sont nécessaires pour connaître la quantité adsorbée au fur et à mesure que la longueur des molécules croît.

Au contact d'une solution contenant deux espèces de molécules adsorbables, la cinétique d'adsorption est si lente que pratiquement il est impossible d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

L'adsorption préalable d'eau ou d'une substance organique dans le tamis entraîne une diminution notable de la quantité adsorbée d'une autre espèce adsorbable.

La cinétique de pénétration au contact d'une phase liquide est la même que celle de l'adsorption de la même espèce en phase gazeuse ; les coefficients de diffusion que nous avons déterminés sont de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mais décroissent quand augmente la longueur des molécules.

La cinétique d'adsorption au contact d'une solution dépend de la concentration de celle-ci.

La discussion des mécanismes de diffusion montre que ni la diffusion interne seule ni la diffusion externe seule ne peuvent être les étapes déterminant la cinétique globale. Celle-ci pourrait être interprétée qualitativement par l'intervention simultanée de ces deux phénomènes de diffusion ou par l'intervention de la diffusion dans les macropores ; toutefois, quantitativement l'accord n'est pas satisfaisant.

Pour prévoir quantitativement les courbes d'élution à la sortie des colonnes d'adsorption, nous avons utilisé les relations déduites d'un modèle où la cinétique de fixation des molécules est prépondérante (mécanisme dit de cinétique du processus d'adsorption). Bien que dans notre cas, la signification physique de ce modèle ne soit pas évidente, il permet de prévoir correctement les courbes d'élution sur grandes colonnes à partir des résultats obtenus sur des couches minces.

Enfin, nos résultats expérimentaux sur colonnes nous ont permis de déterminer quelques valeurs du nombre d'unités de transfert (ou de hauteurs d'unités de transfert) dans des conditions expérimentales bien définies.

ANNEXE 1 : ETUDE DE LA DIFFUSION LONGITUDINALE

Dans un lit fixe, la diffusion longitudinale traduit le phénomène de diffusion moléculaire dû au gradient longitudinal de concentration ainsi que tous les phénomènes dûs à l'écoulement dynamique du fluide qui tendent à provoquer un mélange dans la direction axiale. La dispersion longitudinale dans une colonne a pour effet de réduire la pente des courbes d'élution.

Nous avons déterminé les fronts expérimentaux dûs uniquement à la diffusion longitudinale, afin de connaître les profils limites des courbes de perçage d'adsorption qui seraient obtenues dans des conditions hydrodynamiques identiques.

1. Technique expérimentale

Nous avons réalisé plusieurs expériences suivant la même technique que lors des essais d'adsorption frontale. Nous avons conservé le maximum des conditions opératoires de l'adsorption. La colonne est exactement la même que lors de l'adsorption de *n* - hexane, donc la géométrie de la colonne, la répartition et le degré de tassement des grains du lit y sont rigoureusement identiques. Le liquide qui alimente la colonne, préalablement remplie de solvant pur, est une solution de toluène dans le benzène. Les tailles respectives de ces deux molécules ne permettent pas leur accès dans les cavités des tamis moléculaires LINDE, type 5 A, ce qui élimine le phénomène d'adsorption. La viscosité et la masse volumique de la solution d'alimentation, bien que différentes de celles de la solution hexane-benzène, conservent cependant des valeurs voisines.

2. Résultats expérimentaux

Nous rapportons les résultats de cinq expériences réalisées pour des débits allant de $5,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à $41,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ avec un titre massique initial de 10 % en toluène dans le benzène, dans le cas d'une colonne de diamètre intérieur 25 mm remplie de tamis moléculaires LINDE, type 5 A sur une hauteur de 90 cm. Ces cinq fronts de dispersion longitudinale sont représentés sur la figure (42). Nous constatons, dans cette gamme de débits, que les courbes de perçage sont d'autant plus étalées

que les débits sont plus élevés, ce qui est en accord avec les résultats des fronts expérimentaux d'adsorption. Ces profils de dispersion longitudinale sont les profils limites susceptibles d'être obtenus lors d'adsorption dans les mêmes conditions hydrodynamiques. Autrement dit, la courbe de perçage obtenue, par diffusion longitudinale, correspond, pour un débit donné, au front d'élution le plus raide qu'on puisse obtenir.

3. Interprétation

Plusieurs auteurs ont essayé de construire une théorie de la dispersion longitudinale, mais l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas très bon. Toutefois, l'ensemble des résultats de chaque étude satisfait avec une bonne approximation à un nombre de PECLET constant, la valeur de ce nombre étant différente d'un travail expérimental à l'autre.

BRENNER (60) a présenté l'une des solutions les plus générales à ce sujet. L'auteur apporte des valeurs numériques précises dans le cas d'un soluté uniformément réparti dans le milieu au début de l'essai, puis déplacé par un solvant. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux numériques donnant, pour différents nombres de PECLET, les valeurs du groupe sans dimension $\frac{C - C_0}{C_0} = x - 1$ en fonction de $\frac{V}{v\xi}$.

Nous avons reporté sur la figure (43) nos résultats sur le réseau de courbes de BRENNER. Nous constatons, dans ce diagramme, que les expériences de la gamme des débits allant de 5 à 20 cm³. min⁻¹ peuvent être effectivement représentés par le même nombre de PECLET, soit environ $Pe = 10$, ce qui est conforme aux résultats de la littérature. Cependant pour des débits supérieurs, chaque essai est représenté par un nombre de PECLET qui lui est propre. Pourtant, pour un nombre de REYNOLDS modifié inférieur à 100, le nombre de PECLET devrait être constant et indépendant de Re (61). Dans nos essais, nous sommes effectivement dans le domaine purement laminaire, mais il est possible, comme le rapporte G.F. FROMENT (61), que le nombre de PECLET dépende dans ce cas du nombre de SCHMIDT, dans lequel intervient justement la diffusivité moléculaire. Il faut également remarquer que les valeurs du nombre de PECLET rapportées dans nos expériences ainsi que dans celles de CONVERS (41) sont nettement plus élevées que les valeurs de la littérature (61).

x %
100

75

50

25

0

100

200

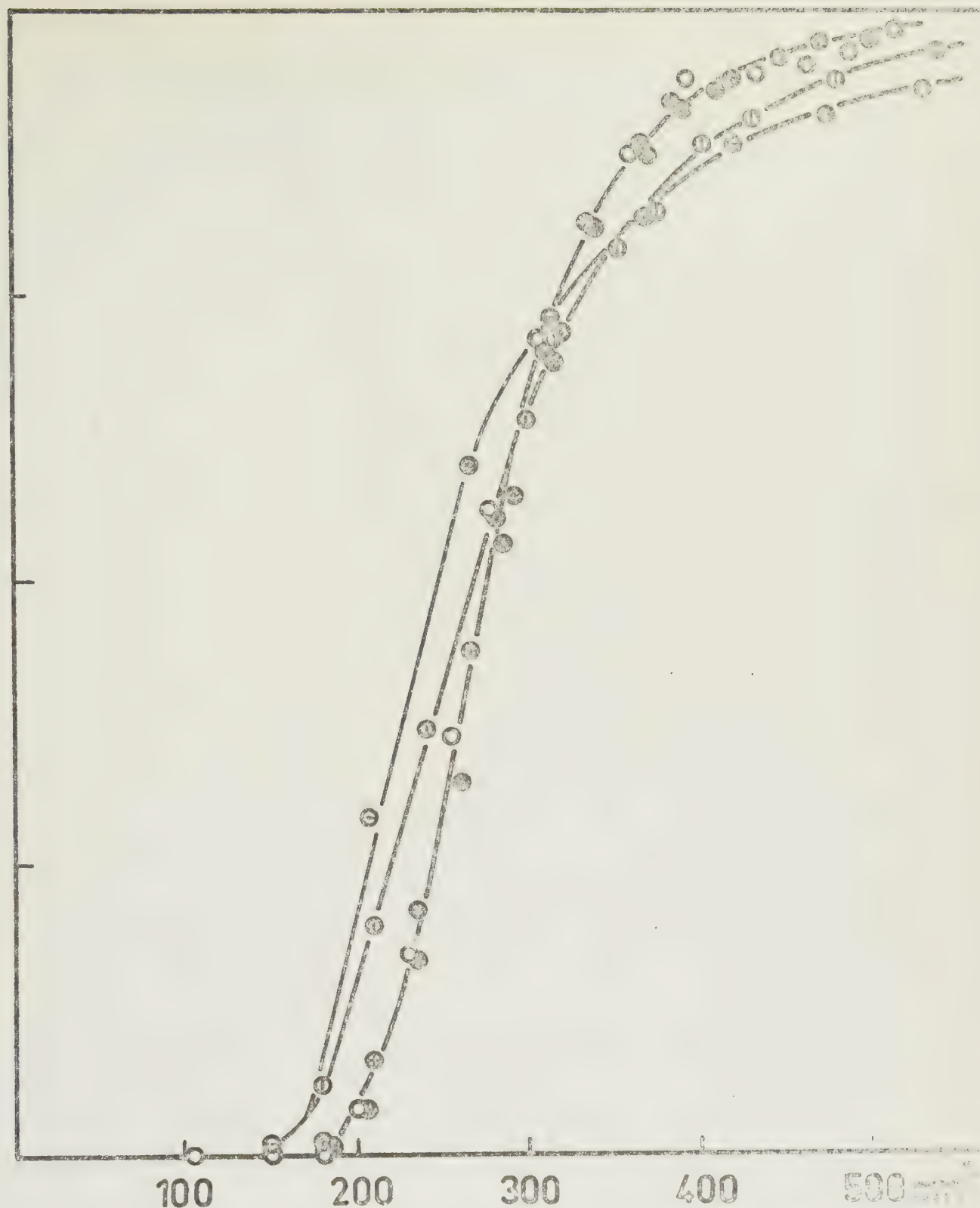
300

400

500 cm

Fig.42 Fronts expérimentaux de dispersion longitudinale dans une colonne de 25 mm de diamètre ($h=40$ cm)

● $41,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ● $27 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ● $15,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 ● $7,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ● $5,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



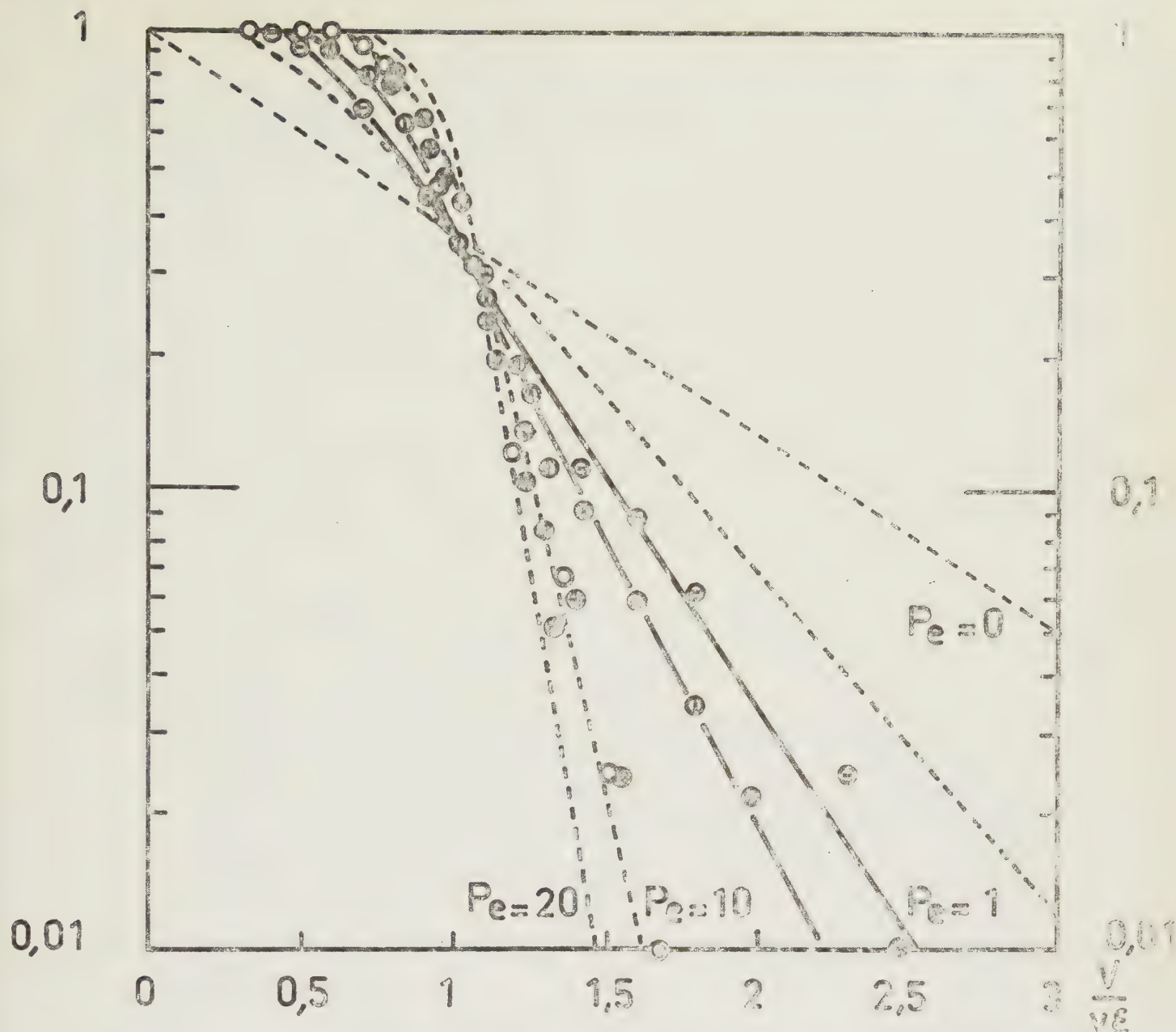


Fig. 43 – Présentation des résultats expérimentaux
suivant le diagramme de BRENNER (60)

----- diagramme de BRENNER

○ 41,5 cm³.min⁻¹ ; ○ 27 cm³.min⁻¹ ; ○ 18,3 cm³.min⁻¹

○ 7,3 cm³.min⁻¹ ; ○ 5,5 cm³.min⁻¹

ANNEXE 2 : VALEURS NUMERIQUES DES HAUTEURS GLOBALES D'UNITES DE TRANSFERT

En général, la littérature donne, pour un garnissage donné, les valeurs numériques des hauteurs globales d'unités de transfert, qui sont directement utilisables pour prévoir la hauteur d'une colonne en connaissant par ailleurs le nombre d'unités de transfert nécessaires pour une séparation envisagée.

Nous indiquons ici quelques valeurs des hauteurs globales d'unités de transfert relatives aux tamis moléculaires LINDE, type 5 A lors de l'adsorption de n - hexane en solution dans le benzène. Ces résultats sont déduits des valeurs de N_R déterminées graphiquement à partir d'essais réalisés en couche mince.

La figure (45) présente les valeurs de H_R déterminées dans une colonne de 25 mm de diamètre pour deux hauteurs différentes de la couche mince et dans le domaine de titres massiques allant de 1 à 10 %.

L'examen des résultats expérimentaux de cette figure montre que :

- pour une colonne de diamètre défini traversée par une solution de concentration donnée, la hauteur d'une unité de transfert est une fonction linéaire croissante du débit de solution.
- la hauteur H_R est bien indépendante de la concentration en soluté dans le domaine exploré.
- la hauteur d'une unité de transfert est bien indépendante de la longueur de la colonne, puisque les résultats obtenus sur des couches de hauteurs différentes sont concordants.

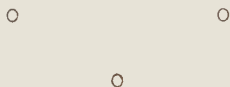
La figure (46) rapporte les différentes valeurs des hauteurs d'unité de transfert obtenues dans la même gamme de débits pour des colonnes de diamètres respectifs 12,5, 25 et 46 mm.

Cet ensemble de résultats permet de prévoir les conditions de séparation les plus favorables pour une colonne d'adsorption.

D'une part, de façon qualitative, il semble souhaitable, du moins uniquement

du point de vue adsorption, d'effectuer une séparation dans une colonne de grand diamètre et à un faible nombre de REYNOLDS. En effet, pour un nombre de REYNOLDS donné, H_R est d'autant plus faible que le diamètre de la colonne est plus grand et, pour un diamètre donné, H_R est d'autant plus petit que le nombre de REYNOLDS est plus faible.

D'autre part, de façon quantitative, un nombre relativement restreint d'essais en couche mince permet d'obtenir des valeurs numériques de H_R .



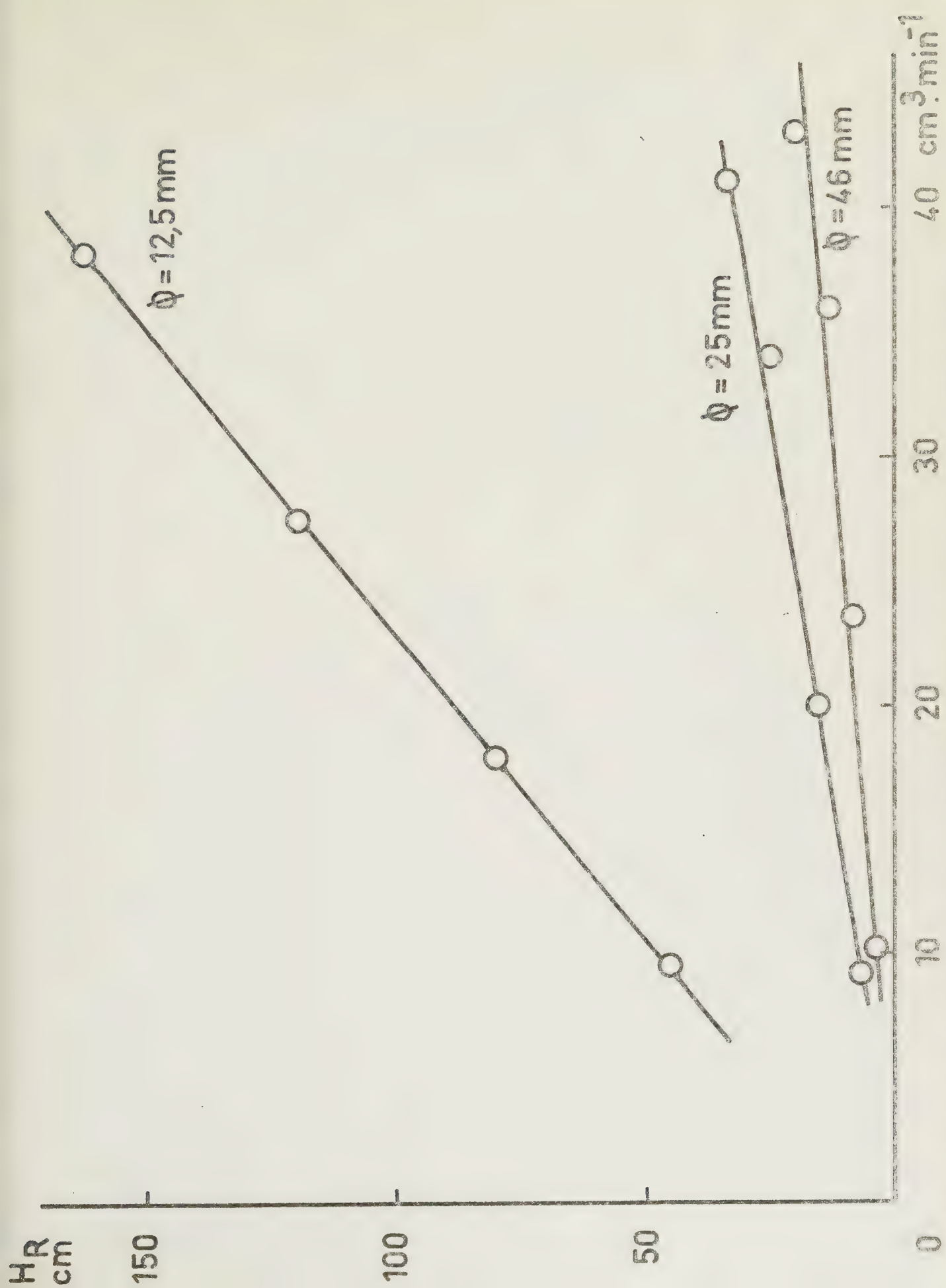


Fig. 64 Valeurs de HR en fonction du débit pour différents diamètres de colonnes

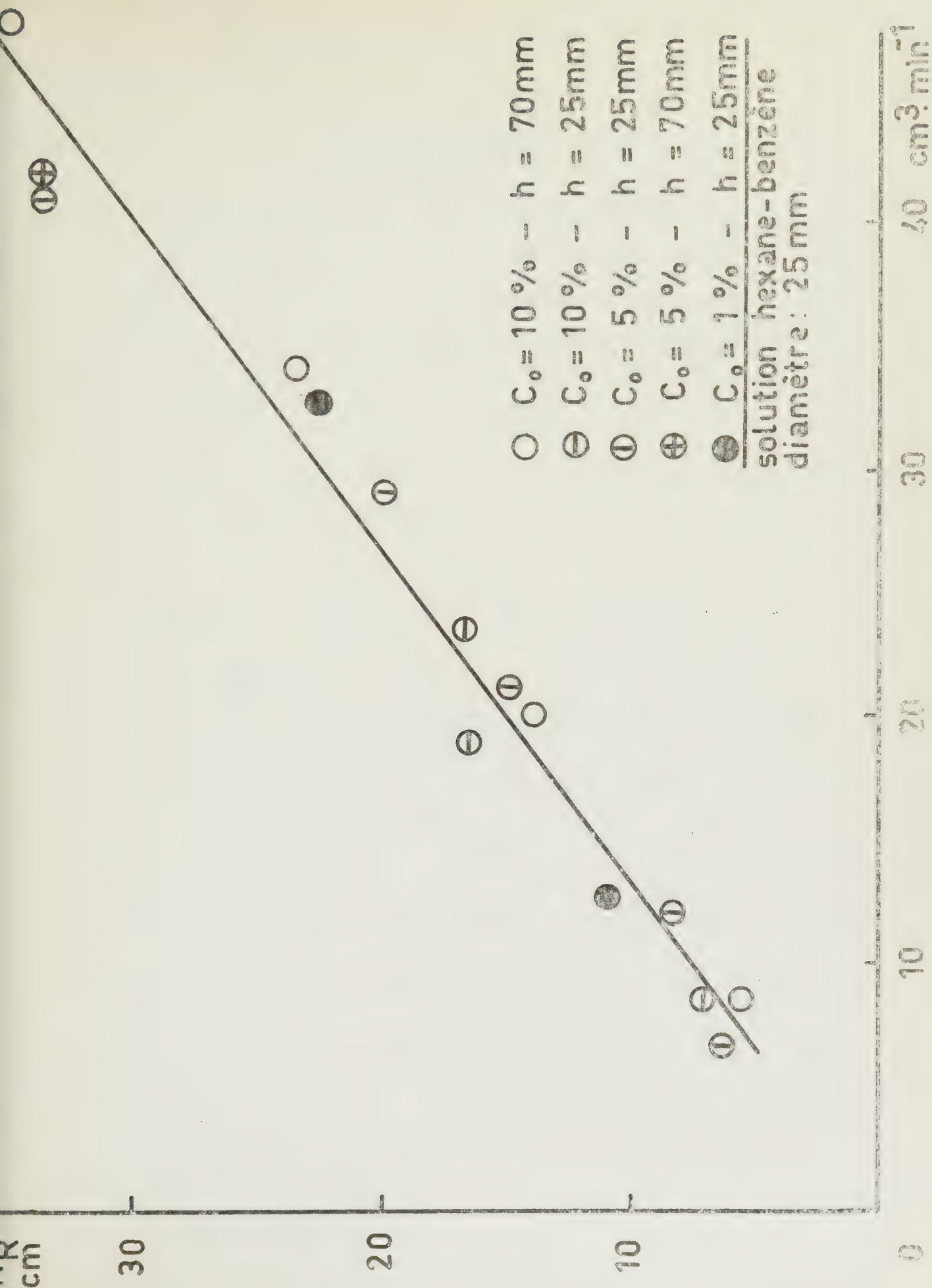


Fig. 45 Valeurs de H en fonction de débit pour différentes concentrations

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PETIT et R. PALLAUD, Chimie Analytique, 1964, 46, 433.
- (2) R. PETIT, Chimie Analytique, 1965, 47, 643.
- (3) C.K. HERSH, Molecular Sieves, 1961, Reinhold Publishing Co, New-York.
- (4) R.A. JONES, Advances in Petroleum Chemistry and Refining, 1961, Tome 4, Interscience Publishers, New-York.
- (5) M. DEBATY, Bull. Assoc. Franç. Techniciens Pétrole, 1959, 135, 591.
- (6) M.R. PAPIN, Bull. Assoc. Franç. Techniciens Pétrole, 1964, 164, 141.
- (7) R.M. BARRER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, 69, 786.
- (8) R.M. BARRER, Endeavour, 1964, 23, 122.
- (9) Socony Mobil Oil Co. Brevet Britannique, 930, 512, 1963.
- (10) C.J. NORTON, Catalytic activities of synthetic Molecular sieves, Chem. and Ind., 1962, 258.
- (11) J.A. RABO, P.E. PICKERT, D.N. STAMIREs et J.E. BOYLE, Actes du 2ème Congrès International de Catalyse, PARIS 1960, 2, 2055, Editions Technip.
- (12) J.M. VERGNAUD, M. MANGE, M. GUYOT de la HARDROUYERE et B. RAY-COQUAIS, Bull. Soc. Chim., 1965, 1279.
- (13) S. BRUNAUER, P.H. EMMET et E. TELLER, J. amér. chem. Soc., 1938, 60, 309.
- (14) S. BRUNAUER, P.H. EMMET et E. TELLER, Advances in Catalysis, 1948, 1, 65, Acad. Press, New-York.
- (15) PIERCE, WILEY et SMITH, J. Phys. Chem., 1949, 53, 669.
- (16) J.M. VERGNAUD, E. DEGEORGES et J. NORMAND, Bull. Soc. Chim., 1964, 2549.
- (17) L.E. DRAKE, H.L. RITTER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1945, 17, 782.
- (18) A.V. KISELEV, L.F. PAVLOVA, Kinetika i Kataliz, 1961, 2, 599.
- (19) A.V. KISELEV, Yu. A. EL'TEKOV et B.N. SEMENOVA, Kinetika i Kataliz, 1962, 3, 421.

- (20) D.L. PETERSON et D. REDLICH, J. Chem. Eng. Data, 1962, 7, 570.
- (21) J. SANLAVILLE, Génie Chimique, 1957, 78, 102.
- (22) D.M. DZHIGIHT, A.V. KISELEV et G.G. MUTTIK, J. Phys. Chem., 1962, 66, 2127.
- (23) ADSORPTION - Chemical Engineering Series - by MANTELL - MacGraw-Hill Book Company 1951 - Second Edition.
- (24) R.M. BARRER et D.W. BROOK, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 940.
- (25) P. CANNON, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 1766.
- (26) J.J. KIPLING et E.H.M. WRIGHT, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1185.
- (27) UNION CARBIDE, Bulletin ICZ, 662
- (28) R.M. BARRER et D.A. IBBITSON, Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 195.
- (29) G.L. KINGTON, "The Structure and properties of porous materials" LONDON 1958, Edited by D. HEVERETT and F.S. STONE.
- (30) R.M. BARRER, J. Chim. Phys., 1950, 47, 82.
- (31) T.B. REED et D.W. BRECK, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5972.
- (32) M. WARDEN et F.E.C. SCHEFFER, Rec. Trav. Chim., 1950, 42, 689.
- (33) R.M. BARRER et L.V. REES, Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 852.
- (34) R.M. BARRER et D.A. IBBITSON, Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 207.
- (35) Th. VERMEULEN, Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1664.
- (36) R.M. BARRER, J. Soc. Chem. Ind., 1945, 64, 130.
- (37) J.G. O'CONNOR, F.H. BUROW et M.S. NORRIS, Anal. Chem., 1962, 34, 82.
- (38) "Le Séchage des gaz par les tamis moléculaires " UNION CARBIDE (Bulletin).
- (39) J.L. NUTTER et G. BURNET, A.I. Ch. E.J., 1963, 9, 202 et Ind. Eng. Chem. Progress Design and Development, 1966, 1, 1.

- (40) D. DEFIVES et P. BUZON, Génie Chimique, 1961, 3, 64.
- (41) A. CONVERS et D. DEFIVES, Rev. Inst. Franç. Pétrole Ann. Combust. Liquides, 1965, 20, 1720.
- (42) E. KEHAT et Z. ROSENKRANZ, Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 1965, 2, 217.
- (43) W.S. NORMAN, "Absorption, distillation and cooling towers", 1961 LONGMANS, LONDON.
- (44) G.F. FROMENT, Génie Chimique, 1966, 2, 41.
- (45) J.C. CHU, J. KALIL et W.A. WETTEROTH, Chem. Eng. Progress, 1953, 49, 141.
- (46) D. THOENES et H. KRAMERS, Chem. Eng. Sciences, 1958, 8, 271.
- (47) W.J. MOORE, Chimie Physique, 1961, DUNOD Paris.
- (48) T.B. DREW, F.M. SPOONER et J. DOUGLAS, 1944, Référence citée dans I.M. KLOTZ, Chem. Rev., 1946, 39, 241.
- (49) E. WICKE, Kolloid Z., 1939, 86, 167.
- (50) G.E. BOYD, L.S. MYERS et A.W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2836.
- (51) E. GLUCKAUF et J.L. COATES, J. Chem. Soc., 1947, 1315.
- (52) Th. VERMEULEN, Advances in Chemical Engineering, 1958, Vol. II, Academic Press, New-York.
- (53) K.R. HALL, L.C. EAGLETON, A. ACRIVOS et Th. VERMEULEN, Ing. Eng. Chem., 1966, 5, 212
- (54) H.C. THOMAS, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1664.
- (55) N.K. HESTER et Th. VERMEULEN, Chem. Eng. Progress, 1952, 10, 505.
- (56) J. BENARD et VALENSI, Oxydation des métaux, 1962, Gauthier-Villars, PARIS.
- (57) A. WHEELER, Advances in Catalysis, 1951, 3, 250 ;
"Catalysis", 1955, 2, 105, P.H. EMMET ed. Reinhold New York.

- (58) C.R. WILKE et PIN. CHANG., A.I. Ch. E. Journal, 1955, 1, 264.
- (59) A. PARIS, "Les Procédés de Rectification dans l'Industrie Chimique", 1959, DUNOD, PARIS.
- (60) H. BRENNER, Chem. Eng. Science, 1962, 17, 229.
- (61) G.F. FROMENT, Génie Chimique, 1966, 2, 41.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES METHODES DE REGULATION AUTOMATIQUE

DES COLONNES DE DISTILLATION

Vu :

Les membres du Jury,

MM. M. PRETTE
C. EYRAUD
B. LESPINASSE
L. BONNETAIN

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon le Octobre 1966

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

